Aus dem physikalischen Institut der Universität Breslau.

Beiträge zur Kenntniss der anodisch polarisierten lichtempfindlichen Goldelektrode.

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

am Dienstag, den 5. August 1902, mittags 12 Uhr

in der Aula Leopoldina

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

öffentlich verteidigen wird

Hans Kochan

Assistent am physikalischen Institut der Universität zu Breslau.

Opponenten:

Herr cand. phil. **Kurt Burath,**
Herr cand. phil. **Erich Przybyllock.**

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann.
1902.

Es ist mir eine angenehme Pflicht

Herrn **Privatdozent Dr. Bose**

auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank zu sagen für die vielfache Anregung und Unterstützung bei meinen wissenschaftlichen Arbeiten.

Einleitung.

Es ist zuert von E. Becquerel im Jahre 1839 entdeckt worden, dass zwischen 2 gleichen Metallplatten, die sich in einem Elektrolyten befinden, unter gewissen Umständen eine elektromotorische Potentialdifferenz entsteht, wenn die eine Platte belichtet, die andere im Dunkeln gehalten wird[1]). Weitere Untersuchungen über diese interessante Erscheinung von Umsetzung strahlender Energie in elektrische sind in grösserer Zahl angestellt worden[2]). Von neueren Arbeiten seien genannt die von Rigollot[3]) G. C. Schmidt[4]), Allegretti[5]) und Luggin[6]). In den meisten der untersuchten Fälle handelt es sich um Silberhalogen- oder Kupferverbindungen. Reine Metalle zeigen keine Lichtempfindlichkeit[7]). Die beleuchteten Platten nehmen der unbeleuchteten gegenüber teils positives, teils negatives Potential an; Grösse und Richtung der Wirkung hängen nicht nur von den verschiedenen Substanzen ab, sondern werden auch von der Wellenlänge der auffallenden Strahlen bestimmt. Das Maximum der Empfindlichkeit liegt in verschiedenen Gebieten, so hat Rigollot (l. c.) eine Reihe von Zusammen-

[1]) Compt. Rend., **9**, 145.

[2]) Litteraturzusammenstellung s. Wied. Elektr. **2**, 883, 1894.

[3]) Annales de l'Université de Lyon, 1897.

[4]) Wied. Ann. **67**, 563; 1899,

[5]) Nuov. Cim. **49**, 189; 1901. — Phys. Zeitschr. **2**, 317; 1901.

[6]) Zeitschr. f. phys. Ch. **14**, 385; 1894. — **23**, 577; 1897.

[7]) Schmidt, Allegretti, l. c. Minchin. Phil. Mag. (5) **31**, 207; 1891.

stellungen angegeben, deren Hauptempfindlichkeitsbereiche durch das ganze Spektrum variieren. Doch haben in den meisten Fällen die chemisch wirksameren Strahlen auch hier stärkeren Einfluss.

Eine neue lichtempfindliche galvanische Kombination hat kürzlich Bose gefunden. Er hatte sich für seine Untersuchungen über die elektromotorische Wirksamkeit der elementaren Gase[1]) auch ein Element mit Goldelektroden hergestellt. Es bestand aus einer U-förmig gebogenen Kapillare, an deren Enden zwei Elektrodengefässe angeschmolzen waren. In ihnen befanden sich je zwei Goldblattelektroden von 0,0127 mm Dicke, die Fläche jeder einzelnen Anode oder Kathode betrug 16,8 qcm. Gehalten wurden die Elektroden von dünnen Golddrähten, nur an den Einschmelzstellen waren Platindrähte angesetzt. Figur 1 zeigt dieses Element.

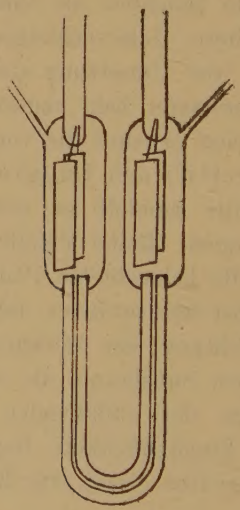


Fig. 1.

Als Elektrolyt diente verdünnte Schwefelsäure, deren spezifisches Gewicht, am Ende der Versuche bestimmt, sich zu 1,237 an der Kathode, 1,286 an der Anode ergab. Das

[1]) Zeitschr. f. phys. Ch., **34**, 701; 1900. **38**, 1, 1901.

Element war des grossen Widerstandes wegen mit der Lichtspannung des Instituts von 110 Volt aufgeladen worden vom 27. Novemher 1900, 11^h 30^m mittags bis zum 3. Dezember 12^h 50^m mtgs. mit einer mittleren Stromstärke von 18 Milliampère, es war also durchgeschickt die Elektrizitätsmenge 7,4 Amp.-Stunden, = 0,29 *F.* Die mittlere Stromdichte betrug $ND_{100} = 0{,}054$ Ampère.

Bei den Messungen zeigten sich regelmässige tägliche Schwankungen der EMK. derart, dass das Element an den helleren Tagesstunden eine niedrigere EMK. besass als an den dunkleren. Die Vermutung, dass das Element lichtempfindlich sei, die hierdurch nahe gelegt wurde, bestätigte sich, und zwar zeigte sich, dass die Lichtempfindlichkeit ihren Sitz an der Anode hatte. Nach einigen orientierenden Versuchen von Herrn Dr. Bose nahm ich auf seine Anregung hin eine weitere Untersuchung dieser interessanten Erscheinung vor[1]), besonders um den Einfluss der Wellenlänge des auffallenden Lichtes auf die EMK. des Elements festzustellen.

Beschreibung der benutzten Elemente.

Ich benutzte anfangs das oben genannte Element. Dasselbe verunglückte jedoch später, indem die Einschmelzstelle der Quecksilber-Kontaktröhre an der Wasserstoff-Elektrode sprang und sich das Quecksilber in das Elektrodengefäss ergoss, zum Teil auch in die Kapillare eindrang.

Infolge Wasserstoff-Polarisation der Quecksilberoberfläche waren also Messungen wertlos.

Für beabsichtigte Beobachtungen mit spektral zerlegtem Licht schien es zweckmässig, weniger grosse Elektrodenflächen

---

[1]) Ein Teil der hier folgenden Beobachtungen ist bereits mit den Messungen des H. Bose veröffentlicht: Bose und Kochan, Z. f. ph. Ch. **38**, 18; 1901.

zu haben. Es wurde daher ein Element hergestellt, bei dem Golddraht von 0,46 mm Durchmesser als Anode diente. Da aber vorauszusehen war, dass infolge dieser kleinen Elektrodenfläche das Element gegen Stromentziehung sehr empfindlich sein würde, ein hochempfindliches Quadrantelektrometer aber nicht zur Verfügung stand, so wurde einmal der innere Widerstand des Elements sehr gross gemacht dadurch, dass die die Elektrodengefässe verbindende Kapillare möglichst lang gewählt wurde. Sodann erschien es auch vorteilhaft, um bei den Beobachtungen abwechseln zu können, 2 Anoden anzubringen. Es hatte dann nach jeder Beobachtung die eine Anode während der Beobachtung der anderen Zeit zur Erholung. Zu dem Zwecke waren an die Kapillare 2 Anodengefässe angeschmolzen, deren Ebene senkrecht zu der des übrigen Elements lag, sodass die zwei Anoden bequem neben einander gebraucht werden konnten (vgl. Fig. 2).

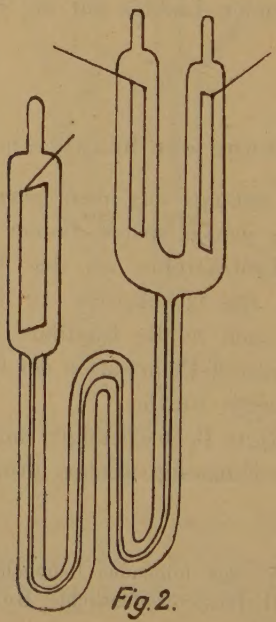


Fig. 2.

Der Golddraht der einen Elektrode hatte eine Länge von 26 mm (Elektrode „a"), der der anderen 37 mm (Elektrode „b"); der mittlere Durchmesser betrug 0,46 mm, also ist Elektrodenfläche bei a 37 qmm,

bei b 53 „ .

An Stelle der Gold-Kathode besass dieses Element eine grosse Platin-Kathode, die sich während der Ladung zu einer praktisch unpolarisierbaren Wasserstoff-Elektrode ausbildete. Gefüllt war das Element mit verdünnter H_2SO_4 vom spezifischen Gewicht 1,128 bei $\vartheta = 31{,}8^0$.

Die Ladung erfolgte wieder mit der Lichtspannung des Instituts von 110 Volt bei einer mittleren Stromstärke von 0,05 Amp. vom 7.—17. Mai 1901; die Ladezeit betrug 268 Stunden, also die durchgeschickte Elektrizitätsmenge 12,5 Amp.-Stunden = 0,47 *F*.

Die Stromdichte beträgt: $ND_{100} = 5{,}56$ Amp. im Mittel.

Vom 22. Mai $11^h\ 10^m$. bis 12. Juni $9^h\ 20^m$ wurde wieder geladen bei einer mittleren Stromstärke von 0,008 Amp.; durchgeschickte Elektrizitätsmenge: 4,0 Amp.-Std. = 0,15 *F*. Stromdichte beträgt also im Mittel $ND_{100} = 0{,}89$ Amp.

Das Element wurde dann, um eine möglichst grosse Elektrizitätsmenge durchgeschickt zu haben, noch zweimal geladen, vom 17. bis 25. Juni mit 0,004 Amp., El.-Menge 0,8 Amp.-Std. = 0,03 *F*. Stromdichte: $ND_{100} = 0{,}45$ Amp. und vom 3. bis 12. Juli mit 0,002 Amp.; El.-Menge: 0,6 Amp.-Std. = 0,02 *F*. Stromdichte: $ND_{100} = 0{,}22$ Amp.

Im ganzen ist also durchgeschickt die Elektrizitätsmenge 17,9 Amp.-Std. = 0,67 *F*.

Es wurden ferner noch 2 diesem ganz ähnliche Elemente hergestellt, bei denen an Stelle der Golddrähte schmale Streifen von Goldfolie (derselben wie beim ersten Element) als Anoden dienten. Von diesen hatte das eine (IV) als Anoden Streifen von 5,00 qcm Oberfläche (a) und 3,75 qcm (b). Bei dem anderen (III) war a die kleinere Elektrode, die

Grössen beider etwa umgekehrt wie bei IV. Sie sind vor Beginn der Versuche nicht gemessen worden, nach Abschluss derselben sollte aber dies Element wegen weiterhin beabsichtigter Untersuchungen nicht zerstört werden. Die Dicke der Folie war dieselbe wie bei I.

Gefüllt war IV mit annähernd bestleitender Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht $s = 1{,}229$ bei $\vartheta = 26^0$. Am Ende der Versuche ergab sich an der Anode $s_a = 1{,}272$, an der Kathode $s_k = 1{,}195$ bei $\vartheta = 16^0$.

Element III war gefüllt mit verdünnter H_2SO_4 von $s = 1{,}312$ bei $\vartheta = 27^0$.

Die Ladezeit und Ladestromstärke war für beide stets gleich, denn sie wurden hintereinander geschaltet mit der Lichtspannung aufgeladen. Zeit: 267^h, mittlere Stromstärke: 0,0055 Amp., also durchgeschickte Elektrizitätsmenge 1,5 Amp.-Std. = 0,056 *F*.

Die mittlere Stromdichte bei der Ladung betrug etwa $ND_{100} = 0{,}063$ Amp.

Das für alle Elemente benutzte Gold war früher im hiesigen Institut zu Widerstandsmessungen gebraucht worden.

Erscheinungen bei der Ladung.

Bei der Ladung des Elements I hatten sich eigentümliche Erscheinungen gezeigt[1]). Ganz entsprechende Beobachtungen wurden auch bei den anderen Elementen gemacht.

Die Golddrähte von II überzogen sich mit einem braunschwarzen Ueberzuge, von dem sich allmählich Teile loslösten.

Auch die Pt-Kathode färbte sich nach einigen Tagen Ladungszeit am unteren Ende schwach karminrot, am 8. Juli abends jedoch, während der letzten Ladung dieses Elements, ist die Färbung plötzlich verschwunden.

---

[1]) s. Bose und Kochan l. c.

Bei Element III und IV setzt die Rotfärbung der Goldelektroden am 3. Tage der Ladung ein; am vierten ist sie bei IV weit mehr vorgeschritten, am fünften beginnt die Säure an den Anoden sich grünlich-gelb zu färben, bei IV intensiver[1]). Nach sechs Tagen lösen sich bei IV Fetzen von dem Ueberzuge der Anoden los, und es erscheint darunter hie und da das blanke Metall. In den folgenden Tagen schreiten auch die Erscheinungen an III so weit vor wie bei IV.

An den Kathoden dieser zwei Elemente wurde nichts Auffälliges bemerkt, was ja auch bei Platinelektroden nicht zu erwarten war.

Nach Unterbrechung der Ladung wurden die Elektrodengefässe, die vorher zur Ableitung der Gase offen gewesen waren, zugeschmolzen.

Hierbei erhielten die Anodengefässe IIIa und IVa Sprünge, die mit Chatterton-Compound verstrichen wurden. Bei der Kathode IV war die Röhre so weit abgesprungen, dass ein Zusammenschmelzen unmöglich erschien. Es wurde daher als Verschluss ein Korkstopfen aufgesetzt, der ebenfalls mit Chatterton-Compound gut verstrichen wurde.

Messmethode.

Die Messungen der EMK. fanden nach der Poggendorff'schen Kompensationsmethode statt. Das kompensierende Element war teils ein grosses Westonelement mit geringem inneren Widerstand, teils ein ebensolches Clarkelement, und wurde geschlossen durch einen Widerstandskasten von 12000 S. E.[2]).

---

[1]) Am Schluss der Versuche wurden Element I und IV auseinander genommen und dabei die Säure der Elektroden getrennt in Bechergläser gefüllt. Nach einigen Tagen hatte sich bei beiden die Säure der Anoden mit einem dunkelbraunen, metallischen Ueberzuge bedeckt.

[2]) Beschr. Bose, Z. f. Elektroch. **6**, 457, 1900.

Das untersuchte Element wurde geschlossen durch einen Widerstand von 100000 Ω und ein hochempfindliches d'Arsonval-Galvanometer von Edelmann.

Bei einem Skalenabstand von 5,2 m entsprach einem Ausschlag von 1 mm ein Strom von $6{,}7 \cdot 10^{-10}$ Amp. Die Einstellung erfolgte beinahe aperiodisch. Es wurde übrigens, sobald es sich nicht um kleine EMK. wie bei den zuletzt angestellten Versuchen handelte, nicht die EMK. des Elementes selbst gemessen, sondern zwecks Erreichung grösserer Genauigkeit nur die Differenz derselben gegen ein Westonelement.

Als solches diente anfangs ein grosses mit geringem inneren Widerstand, später ein kleineres.

Die untersuchten Elemente selbst hatten einen Widerstand von etwa $2 \cdot 10^{-4}$ Ω.

Die zur Messung gelangenden EMK. konnten ohne Interpolation bis auf 9 bis $6 \cdot 10^{-5}$ Volt genau abgelesen werden, indem einer Aenderung des Widerstandes innerhalb der Punkte, von denen vom kompensierenden Element abgezweigt wurde, um eine S. E. eine derartige Aenderung der EMK. entsprach und dadurch ein Ausschlag des Galvanometers von etwa 1 bis 1,5 Teilstrichen verursacht wurde, also deutlich wahrnehmbar war. Es musste bis zu dieser Genauigkeit gegangen werden, da die Aenderung der EMK. der untersuchten Elemente häufig nur so kleine Grössen ausmachte, also sonst nicht nachweisbar gewesen wäre. Da aber andererseits bei der Zeitbestimmung immer auf 5 Sekunden abgerundet wurde, in der Regel auch nicht Teile von Ausschlägen geschätzt wurden, so kann für die letzte Stelle unbedingte Richtigkeit nicht gewährleistet werden. Wenn also auch die Absolutwerte um etwa $1 \cdot 10^{-4}$ unsicher sind, so sind die Differenzen doch viel kleiner nachweisbar.

Um aber so geringe Schwankungen der EMK. bei dem grossen inneren Widerstand des Elements galvanometrisch messen zu können, war vor allem auf eine vorzügliche Isolation zu achten. Das ergiebt sich zahlenmässig aus folgender Rechnung.

Es sei e die zu messende EMK., A und B zwei Punkte, zwischen denen sich ein Nebenschluss mit dem Widerstande w_n gebildet hat, die dort vorhandene Stromstärke sei i_n, in AeB sei der Widerstand w und der Strom i, in der Galvanometerleitung der Strom i_h.

Ist Kompensation eingetreten, so ist $i_h = 0$, also $i = i_n$. Es besteht dann die Beziehung $e = i\,(w + w_n)$. Dieses e soll gemessen werden, indes gelangt zur Kompensation thatsächlich nur der Spannungsabfall zwischen A und B, der

$$e' = \frac{e w_n}{w + w_n} = i w_n \text{ beträgt.}$$

Bei der Messung wird also ein Fehler begangen von der Grösse:

$$e - e' = iw = \frac{ew}{w + w_n}$$

Soll er 10^{-5} Volt nicht übersteigen, so muss

$$\frac{ew}{w + w_n} \leqq 10^{-5} \text{ sein, also } w_n \geqq 10^{-5} e w - w, \geqq 10^{-5} e w$$

Ist, was den vorliegenden Verhältnissen ungefähr entspricht, $e = 1$ Volt, $w = 2 \cdot 10^4\,\Omega$ so muss der eventuelle Nebenschluss mindestens $2 \cdot 10^9\,\Omega$ Widerstand besitzen, um einen merklichen Fehler nicht hervorzurufen. Liegt der Nebenschluss so, dass in den Stromkreis (i, i_n) noch der 100000 Ω-Widerstand fällt so ist $w = 1{,}2 \cdot 10^5\,\Omega$, mithin muss w_n 6 mal so gross wie vorhin sein, damit der entstehende Fehler $e - e' < 10^{-5}$ Volt bleibt.

Da es sich bei den vorliegenden Messungen nur um Aenderungen der EMK. und nicht um ihre absoluten Werte handelte, so würde freilich ein konstanter Fehler $e - e'$ nicht störend gewesen sein. Jedoch wird diese Konstanz selten erfüllt sein, denn der Nebenschluss wird mit allen Zufälligkeiten, z. B. Feuchtigkeitsgehalt der Luft, seine Grössenordnung ändern; vor allem aber werden durch ständigen Nebenschluss die Elemente, die äusserst empfindlich gegen Stromentziehung sind, polarisiert werden. Daher wird es

auch von Einfluss sein, ob zwischen zwei Messungen das Element an die Leitung angeschlossen war oder nicht.

Es wird demgemäss bei der Messung zu der Veränderung der EMK., die durch die mit dem Element vorgenommenen Prozesse entsteht, sich diejenige addieren, die durch Stromentziehung hervorgerufen wird.

Noch komplizierter gestalten sich die Verhältnisse, wenn in dem Nebenschluss zufällig eine EMK. e_n entstanden ist, ein Fall, der sich leicht denken lässt, z. B. feuchte Leitung — Quecksilber.

Ist i_h wieder gleich 0, also $i = i_n$, so ist

$$e \pm e_n = i(w + w_n),$$

wo das obre oder untre Zeichen zu nehmen ist, je nachdem in dem betrachteten Kreise e_n denselben oder entgegengesetzten Sinn hat wie e. Es wird dann wieder nicht e, sondern der Spannungsabfall zwischen A und B kompensiert. Die Spannung e fällt im ganzen Kreise, d. h. längs des ganzen Widerstandes $w + w_n$ um e, also längs des Widerstands w_n um $\frac{e w_n}{w + w_n}$; ebenso fällt e_n zwischen A und B d. h. längs des Widerstandes w, um $\frac{e_n w}{w + w_n}$.

Zwischen A und B liegt demnach die Spannungsdifferenz

$$e' = \frac{e w_n \mp e_n w}{w + w_n},$$

die zur Messung gelangt.

Es ist $e' = e - \frac{e + e_n}{w + w_n} w.$

Lässt man wieder als Maximum des Fehlers 10^{-5} Volt zu, so muss sein:

$$\frac{e \pm e_n}{w + w_n} w \leqq 10^{-5}$$

$$e \pm e_n \leqq \frac{10^{-5}}{w} \quad (w + w_n)$$

Ist $w = 10^4 \Omega$, und nehmen wir, um einen bestimmten Fall betrachten, $w_n = 10^9$, so muss sein

$$e \pm e_n \leq 1$$

also für gleiche Richtung von e und e_n $e_n \leq 0{,}2$ Volt, wenn, was anfangs bei drei Elementen der Fall war, $e = 0{,}8$ Volt ist. Diese Bedingung wird natürlich häufig nicht erfüllt sein.

Ausserdem wird auch hier infolge des ständig fliessenden Stromes eine Polarisation eintreten.

Dass derartige Isolationsstörungen thatsächlich nicht ganz leicht zu vermeiden sind, hat sich bei den vorliegenden Messungen ergeben.

Die zu untersuchenden Elemente waren in einem Dunkelzimmer neben dem Beobachtungsraume aufgestellt. Die Leitungsdrähte von den Elementen nach dem Galvanometer waren durch Löcher in der Wand nach dem Korridor und von dort in derselben Weise nach dem Beobachtungszimmer gelegt[1]). Zuerst waren Hin- und Rückleitung um einander gedreht und ohne weiteres durch die Wandöffnungen geführt. Ein rasches Abfallen der EMK. zeigte Nebenschluss an trotz scheinbar vorzüglicher Isolation der Drähte. Es wurde nämlich als Leitung verwandt ein Kabel von Kupferdrähten, die mit einer Lage Garn umwickelt waren, darüber einen Guttapercha-Ueberzug, abermalige Garnwicklung und schliesslich eine Gespinnsthülle besassen.

Infolgedessen wurden Hin- und Rückleitung aus einander gedreht und jede frei durch die Zimmer gezogen, durch die Wandöffnungen in Glasröhren geführt. An Stellen, an denen sie zur Befestigung angebunden werden mussten, wurde über das Kabel erst noch ein Gummischlauch ge-

---

[1]) Bei den Versuchen bis zum März 1901 mit Element I war die Leitung einfach am Boden entlang durch die Verbindungsthür geführt worden. Da bei diesen Messungen das Element ständig an die Leitung geschlossen war, so ist der Isolationsfehler während einer einzelnen Versuchsreihe als leidlich konstant anzusehen.

schoben. Im Dunkelzimmer endigte die Leitung auf einem Paraffinschaltbrett, von dem aus die einzelnen Elemente beliebig angeschlossen werden konnten.

Anfangs bewährte sich diese Isolation vollkommen, doch scheint sie sich später einmal erheblich verschlechtert zu haben, wahrscheinlich infolge grosser Luftfeuchtigkeit. Die Elemente zeigten zu dieser Zeit, ohne dass etwas mit ihnen vorgenommen wurde, bedeutende Aenderungen in ihrer EMK., die vor allem auch davon abhingen, ob das Element vor der Messung längere Zeit an die Leitung angeschlossen gewesen war oder nicht.

Als dann das Zimmer gut geheizt wurde (es waren regnerische Oktobertage), zeigte sich diese Erscheinung nicht mehr.

Es wurde schliesslich auch der Isolationswiderstand der Leitung gemessen und zwar in der in der Technik üblichen Weise[1]). Als Messspannung diente dabei die von 110 Volt. Von einem Pole der Batterie war bekannt, dass er Erdschluss hatte, an den andern wurde die Leitung zwischen den zwei Zimmern und die Galvanometerleitung angeschlossen und der durch das Galvanometer gehende Strom gemessen. Es ergab sich so bei gut geheizten Räumen und ziemlich trockner Luft der Isolationswiderstand von der Grössenordnung 10^{11} Ω, bei feuchter Luft aber nur 10^{10} Ω. Es scheinen also die Elemente schon gegen eine Stromentziehung von 10^{-10} Amp. empfindlich zu sein.

Die Normalelemente befanden sich im Innern eines doppelwandigen Blechgefässes, dessen Mantel mit Wasser gefüllt war, zwecks genauer Temperaturbestimmung. Die Temperatur wurde an einem in Fünftelgrade geteilten Thermometer abgelesen.

---

[1]) Vgl. Kittler, Handbuch der Elektrotechnik 1, 214 1886.

Versuchsanordnung.

Das Element I befand sich zur Erreichung konstanter Temperatur im Wasserbade, anfangs in einem grossen Accumulatorengefäss, später in einem dünnwandigen Becherglase. Diese Gefässe waren in dicke Zinnfolie eingehüllt und hatten nur der Anode gegenüber ein verschliessbares Fenster.

Die anderen Elemente konnten, da sie nicht wie I Quecksilberkontakte hatten, auch nicht in ein Wasserbad gebracht werden. Bei II wurde es versucht, nachdem die Drähte dick mit Eisenlack verstrichen waren, indes war diese Isolation zu unvollkommen. Es wurde daher dieses Element in ein Petroleumbad gebracht. Der Lichtschutz wurde hier hergestellt durch über die Anoden gestülpte Kappen aus Blech, die bequem abgehoben werden konnten und weit über die Elektroden hinausragten, damit nicht unterhalb der Elektroden eindringendes Licht nach den Elektroden reflektiert würde. Zu demselben Zwecke war auch das Anodengefäss unterhalb der Elektrode mit Eisenlack (zur Verhinderung der Auflösung in Petroleum mit Wasserglas überstrichen) überzogen.

Aehnlich war der Lichtschutz bei Element III und IV, die frei in Luft standen. Es waren rings um jedes Anodengefäss über einander zwei Stücke Zinnfolie gelegt, von denen jedes einen Spalt von der Grösse der Elektrode hatte. Das eine war fest, mit dem Spalt nach der der Kathode abgewendeten Seite, das andere darüber drehbar, sodass der untere Spalt beliebig geöffnet und geschlossen werden konnte. Da aber die Wärmeverhältnisse, die innerhalb der Bleche entstanden, nicht zu übersehen waren, indem diese ja gewissermassen als Hohlspiegel wirkten, wenn der Spalt einer Lichtquelle gegenüber geöffnet war, so wurden später ebenso eingerichtete einseitig schwarze Papierhülsen verwandt, wobei die innere Hülse ihre schwarze Seite nach aussen, die äussere nach innen richtete.

Bei der Drehung der Hülsen waren indessen Erschütterungen unvermeidlich, daher wurde schliesslich

aus schwarzer Pappe ein vierfächriger Kasten hergestellt, in den die vier Anodengefässe hineingeschoben wurden. Nach vorn hatte er den Elektroden gegenüber verschliessbare Oeffnungen.

Ganz ähnlich wurden auch jedesmal die Thermometer verpackt, an denen die Temperatur der Elemente abgelesen wurde.

Bei diesen zwei Elementen geben allerdings häufig die Thermometer nicht die Temperatur des ganzen Elements, sondern nur die an der Anode an, die bei Beleuchtung sich natürlich rascher erwärmte als die von der Lichtquelle weiter abstehende Kathode.

Die vier Elemente standen nebeneinander, sodass sie gleichzeitig belichtet und rasch nach einander gemessen werden konnten.

Zeitweise wurden bei IV die zwei Anoden gemeinschaftlich gegen die Kathode gemessen, bei den letzten Versuchen bei III und IV die zwei Anoden gegen einander. Da es sich hierbei um verhältnismässig kleine EMK. bezw. Aenderungen derselben handelte, so konnte ich ohne Schwierigkeit mit grosser Vorsicht kompensieren und damit starke Stromentziehung vermeiden, obwohl der innere Widerstand des so gebildeten Elements viel kleiner war.

Als Quellen weissen Lichtes dienten die Kohlenbogenlampe, die Arons'sche Quecksilberbogenlampe[1]) und eine grosse Nernstlampe der A.E.G.

Zur Erzeugung einheitlicher Spektralgebiete wurden ausser den homogenen Flammen des Na- und Li-Lichts die oben genannten Lampen benutzt, anfangs unter Vorsetzung von farbigen Scheiben oder selbst gewählten Lösungen. Das so erzeugte Licht wurde zwar spektroskopisch auf das hauptsächlich darin enthaltene Wellengebiet hin untersucht, war aber damit doch nicht genau genug definiert, meistens auch noch nicht von reiner Farbe. Für die endgültigen Versuche

[1]) Arons, Verh. d. phys. Ges. 11. Jahrg. 6 1892.

war es notwendig mit Licht von bestimmter Wellenlänge zu arbeiten. Einige Versuche mit spektral zerlegtem Bogenlicht versprachen wegen der Schwierigkeit, ein irgendwie ausgedehnteres Spektrum rein zu erhalten, und wegen der geringen Intensität keinen besonders guten Erfolg.

Ich benutzte daher schliesslich die von Landolt angegebenen Strahlenfilter[1]). Zur Verfügung standen vier Glaströge mit planparallelen Wänden (von Leybold Nachfolger in Köln), zwei von 22 mm Weite, einer von 16 und einer von 5 mm. Sie wurden mit den von Landolt angegebenen Lösungen gefüllt, wenn die benützten Tröge in ihrer Weite nicht mehr als 2 mm von der von Landolt vorgeschriebenen abwichen, in den anderen Fällen wurden die Konzentrationen entsprechend geändert. Es stimmen somit die von mir benutzten Spetralgebiete wohl nicht völlig, aber doch sicher sehr nahe mit den Landoltschen überein. Als Lichtquelle diente bei diesen Versuchen stets eine Kohlenbogenlampe in etwa 75 cm Entfernung vom Element.

Einen wesentlichen Vorzug vor andern Quellen homogenen Lichts hatte das so gefilterte Bogenlicht noch dadurch, dass eine Erwärmung der beleuchteten Elektrode nur langsam einsetzte und auch schwach blieb.

Feststellung der Lichtempfindlichkeit für die neuen Elemente.

Es war zunächst notwendig festzustellen, ob die Elemente II, III und IV überhaupt lichtempfindlich wären.

Nach der ersten Ladung von II war bei abwechselnder Messung im dunklen und erhellten Zimmer kaum ein Einfluss des Lichtes bemerkbar, Es wurde daher, da ich vermutete, dass vielleicht noch nicht genügend Strom durch das Element geschickt wäre, die Ladung wiederholt. Das Zünden eines Auerbrenners vor dem Element hatte hiernach einen deutlichen, wenn auch schwachen Abfall der EMK zur Folge. (siehe Tab. 1).

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, (1) 2872, 1894.

Tabelle 1.

Zeit	Temp.	EMK IIa	EMK IIb	Bemerkungen
12. VI. 9h 40	21.7		1.68572	
50		1.65203		
13. 9h 35	22		1.21573	
39		1.35055		
14. 10h 46	20.8	1.31365		
48			1.17529	
15. 8h 50	20.6	1.26109		
54			1.17751	
16. 9h 3	20.1	1.23628		
5			1.18006	
17. 10h 0	19	1.22689		
5			120	
3h 48	18	270		
50			206	
4h 10'30			194	11'30 Auerbrenner
13			047	gezündet
14'10			1.17933	
18'15			745	
20'15		1.19538		
24'30		1.18962		
27	23.3		845	
28'30			883	
31	23.8		921	
33		543		
34'40		493		
36'20			984	
38'30		456		
40	24	432		
42			1.18009	
45		307		
46'40		182		
48	24.2		1.17945	
51'20		058		
53'40		1.17996		
54'45			958	
5h 3'30			933	
5	24.6	908		7'30 gelöscht.
10		1.18244		
12			1.18254	
13'10		679		
14'30			307	

Nach abermaliger Ladung ergab sich zunächst infolge Zündens einer etwa 10 cm vom Element entfernten Bogenlampe der ganz bedeutende Abfall um 0.16 Volt; in der Folgezeit war jedoch die Wirkung des Lichts wieder nur sehr schwach. Bisweilen findet sich sogar ein Ansteigen der EMK, doch ist dies als Wirkung von Thermokräften anzusehen. (Vgl. darüber bei „rote Beleuchtung“) vgl. Tab. 2.

Tabelle 2.

Zeit	EMK IIa	Bemerkgn.	Temp.	Zeit	EMK IIb	Bemerkgn.
25. VI. 6h38'30	1.47666		21.0	25. VI. 6h42'40	1.79091	
48	1.46814			45	1.78638	
26. 10h35	1.41853		20.5	26. 10h39'20	1.43846	
27. 10h 1	1.39900		20.4	27. 10h4	1.39255	
12h30	1.39746		20.6	12h29'30	1.38314	
3h13	1.39651		20.7	3h11	616	
5h33	1.39627		20.8	5h34	1.37906	
45'15	1,39576	58'50Bog.-		46'15	741	58'50Bog.-
6h 2'45	1.39653	Lampe gez.	24.0	6h1' 15	584	Lampe gez.
6'35	1.37687			8' 25	1.31171	
9'45	1.28872		25.5	10'45	1.24824	
12'15	1.24991			13'15	1.22778	
14'15	1.24488			15'45	536	
17'15	1.23639	20' gel.	26.0	19'10	1.21553	20' gel.
22'40	1.23217			21'30	199	
26'30	1.23383		23.0	24	465	
30	1.23810			28'30	959	
37'30	1.23946		22.0	32'50	1.22274	
28. 9h50'30	1 38145		19.7	28. 9h47'50	1.35037	
10h23'30	1.37556			10h20	351	
11h20	1,37558		19.8	11h23	1.36081	
3h19	1.38012		20.1	3h17	612	
39'15	1.37972	41' Bogen-		40'30	670	41' Bogen-
43'40	1.37511	Lampe gez.		42'15	502	Lampe gez
51'50	1.37199	< erlöscht		45	1.35774	< erlöscht
4h 4'45	1.37340	59'30 gez.	23.0	4h 9'15	1.36033	59'30 gez.
11	1.37350			13'30	178	
16'10	1.37511		23.5	17'15	322	
20'10	461		23.8	23'30	291	

Tabelle 2.

Zeit	EMK IIa	Bemerkgn.	Temp.	Zeit	EMK IIb	Bemerkgn.
22'30	1.37411			27'30	1.36291	
25	381		24.2	30'30	373	31' gel.
29	461	31' gel.		34'10	373	
35	391		21.8	5h 2·10	640	
5h 1	612			38	350	
40'30	632			42'30	478	
6h20'30	862			6h19	588	
1. VII. 9h49'15	668	50' Bogen-	20.0	1. VII. 9h47'40	654	50' Bogen-
51'20	618	Lampe gez.	20.2	54	513	Lampe gez.
56'45	265		20.9	58	523	
59'15	286			10h 1	554	
10h 2'40	366			6'20	677	7' gel.
5	387	7' gel.		9'15	687	
10'15	447			14'20	779	
17'40	467					
			21.1	5h 7	870	< Sonnen-
				11'10	636	licht auf
				12'15	380	die Anode
				50	277	gespiegelt.
				16	174	16 Spiegel
				23 10	513	entfernt.
				6h20'50	779	22'20 Son.-
				22'40	738	m. Spieg. u.
				23'50	432	Linse auf
				25'30	349	Anod.gewf.
				28'45	564	25'30 ent-
				45	880	fernt.
				nachts 1h15	838	

Jedenfalls ist die Lichtempfindlichkeit des Elements wieder nur sehr gering.

Am 12. Juli, nachdem noch eine neue Ladung stattgefunden hatte, war die Lichtempfindlichkeit wiederum nicht erheblich, sie betrug bei 50 cm entfernter Bogenlamge im Maximum 9 Millivolt.

Bei diesem geringen Einfluss des weissen Bogenlichts war nicht zu erwarten, dass homogenes Licht bei seiner im

Vergleich zu jenem viel geringeren Intensität eine deutliche Wirkung auf die EMK hervorrufen würde; es wurden daher die oben beschriebenen Elemente III und IV hergestellt.

Es sei gleich hier bemerkt, dass bei den folgenden Versuchen die EMK des II. Elements einen durchaus unregelmässigen Verlauf zeigte. Dieselbe Elektrode reagierte unter gleichen Bedingungen einmal in der einen Weise, ein andermal gerade umgekehrt, und zwar verhielten sich fast stets die zwei Elektroden entgegengesetzt. Häufig fanden auch ganz plötzliche Aenderungen der EMK statt, obgleich an den äusseren Verhältnissen, in denen das Element sich befand, nichts geändert wurde.

Es sind daher im Folgenden die mit II erhaltenen Resultate nicht mitgeteilt.

Element III und IV wurden vom 20. Juli bis 1. August geladen und standen dann bis zum 3. August im verdunkelten Zimmer, von da bis zum 3. September im halb erhellten. Die Messungen vom 3. und 4. IX. zeigen die Empfindlichkeit dieser Elemente gegen diffuses Tageslicht. (Tabelle 3 und 4.)

Tabelle 3.

Element III.

Zeit	EMK IIIa	Bemerkgn.	Temp.	Zeit	EMK IIIb	Bemerkgn.
1.VIII. 6h10	0.89614	55 Zimmer	25.0	1.VIII. 6h15	0.90073	55 Zimmer
7h 5	631	verfinstert		7h10	0.88475	verf.
2. 11h25	0.90251		24.4	2. 11h28	0.89332	
3.IX. 10h50	0.78414	Anode ist s.d. 3. abds.	16.2	3.IX. 10h55	0.78415	
4. 10h33	0.78999	d. Blechhls.	16.8	4. 10h20	0.79178	
11h14'30	976	gegen Licht geschützt	17.0	11h16 40	316	cf. nebenan
37	756	35 Tages-				38'30 Tag.-
43'20	483	licht zugel.		40'25	147	licht zugel.
12h 3	279			12h 4'50	0.78871	
20'20	272	22'20 Anod		21'40	848	22'20 Ano-
25'10	490	verdunkelt	17.0	23'30	894	de verd.
4h 5	802		17.2	4h 8	0.79077	

Tabelle 4.

Element IV.

Zeit	EMK IVa	Bemerkgn.	Temp.	Zeit	EMK IVb	Bemerkgn.
1. VIII. 6h30	1.25713		25.0	1. VIII. 6h20	1.23972	
48	367	55 Zimmer		54	160	55 Zimmer
58	575	verdunkelt		56	444	verd.
2. 11h33	1.22000	Anode ist s.	24.4	2. 11h36	1.19670	
3. IX. 10h15	0.84187	d. 3. abds. d.	16.2	3. IX. 10h20	0 81659	
4. 10h38	0.85059	Blechhüls. gegen Licht geschützt.	16.8	4. 10h42	0.82588	cf. nebenan
11h19'40	130	25'20 Tag.-	17.0	11h21	466	
27'40	0.84463	licht zugel.		24'30	404	23 Tages-
34	014			30'50	0.81270	licht zugel.
47	0.83677			50	0.80547	
53	563	55'10 ver-		51'40	595	
		dunkelt.		54'30	555	
				56'40	531	
59'30	799			12h 0'40	531	
12h 7'30	0.84053			9'30	476	
11'50	138			14'40	441	15'30 ver-
				17'45	659	dunkelt.
4h11	0.85590		17.2	4h16	0.81989	

Wirkung roten Lichts.

Die angestellten Versuche beschäftigen sich hauptsächlich damit, festzustellen, wie sich die Lichtwirkung auf die einzelnen Spektralgebiete verteilt.

Für rote Beleuchtung hatte Bose bei Element I gefunden, dass sie entgegengesetzt wirkt wie weisses Licht, also das Oxydationspotential der Elektrode erhöht. Ich selbst habe bei allen diesbezüglichen Versuchen mit diesem Element eine Bestätigung hiervon gefunden. Es wurde vor die Kohlenbogenlampe eine rote Glasscheibe gesetzt, die nur Licht vom äussersten Gelb an durchliess. Derartiges Licht bewirkt nach vorangegangener weisser Beleuchtung einen be-

schleunigten Erholungsverlauf, sogar vermag es das Potential der Anode über den Wert hinaus zu erhöhen, den es im Dunklen besitzt. Diese Erhöhung beträgt in einem Falle 0,015 Volt.

Tabelle 5 und Kurve 1 zeigen diese Wirkung.

Tabelle 5.

Zeit	Temp.	EMK. I.	$10^3 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkungen.
14. III. 3h25	18.4	1.36723		32' Bogenlampe gez.
33 15		1.35383		
34 20		1.34824		
37 30		1.33968		
40 40		698		42' rote Scheibe vorgesetzt.
46 5		1.34696	+1024	
48 10		824	+1058	
50 45		1.35088	+1650	
53 25		352	+1680	
55 30		562	+1491	
58 25		823	+1529	
4h 1 15		1.36083	+2029	
2 55		290	+ 623	
5 40		393	+1212	
7 5		496	+ 936	
8 55		599	+1030	
10 35		702	+1020	
12 5		804	+ 816	
14 10		906	+1133	
15 40		1.37008	+ 756	
17 55		110	+ 816	
20 0		212	+ 652	
22 35		313		
24 0		364	— 74	
28 30		344	— 65	
31 20		333	— 77	
33 30		323	— 81	
37		306		
15. III. 9h51'	16.8	1.38470		51'30 Bogenlampe gz.
53 35		1.34882		
54 30		168		
55 5		1.33845		

Zeit	Temp.	EMK. I	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkungen.
15. III. 57 35		1.33629		58' rote Scheibe vor-
58 50		1.34382	+6667	gesetzt
59 40		702	+5436	
10^h 0 15		914		1' gel.
1 30		1.35126	+1093	
3 50		279	+ 785	
4 55		330	+ 815	
6		383	+1495	6 Bogenlampe mit
7 45		540	+2311	roter Scheibe gez.
9 15		748	+1496	< Lampe auf $1^1/_2$ Min.
11 30		950	+1461	verlöscht.
12 45		1.36061	+3327	
13 35		164		14 gel.
16 10		216	+ 248	
19 40		268		20'30 Bogenl. mit
21 55		371	+2191	roter Scheibe gez.
22 40		474	+2146	
23 30		577	+1020	
25 10		680	+1275	
26 30		782	+1105	
29 40		992		30'10 gel.
46 40	17.0	1.37073		48'30 Bogenl. mit
51		145	+ 869	roter Scheibe gez.
53 55		297	+ 801	
58 5		499	+ 981	
59 50		600		$11^h 0'0$ gel.
11^h 1		630	— 32	
22		590		23' Bogenlampe mit
29 20		701	+ 667	roter Scheibe gez.
31 50		801	+ 275	
44		1.38002	+ 333	
49		102	+ 127	
12^h 2		201	+ 435	
3 50		301	+ 267	
10	17.9	400		13 gel.
15		400	— 45	
26		370	— 54	
38		331		
$3^h 30$ 30	18.1	377		
36 50		367		
41 40		397	+ 417	38 Bogenlampe mit
43 40		447	+ 613	roter Scheibe gez.

Zeit	Temp.	EMK. I	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkungen.
45		1.38496		
48 15		595	+ 508	
55		694	+ 347	
4h 0 20	18.4	793	+ 309	
6 15		891	+ 276	
11 25		989	+ 316	
18 40		1.39087	+ 225	
26 25		133	+ 99	
35 20	18.8	182	+ 92	
40 15		182	0	
47 10		133	— 118	?
51 30	19.0	133	0	52' gel.
56 40		133		
5h 9 35		035	— 127	
12 50	19.0	1.38984	— 261	
18 45		886	— 273	
21 50		886	0	
24	19.0	831	— 423	27'40 gez.
30 45		762		
33 50		831	+ 373	
37 10		880	+ 245	
41 40		930	+ 185	
45	19.7	979	+ 245	
51 10		1.39028	+ 132	
55 45		077	+ 178	
58 30		126	+ 296	
6h 4 45		174	+ 128	?
9 45		067	— 357	10 gel.
16. III. 9h33	17.8	456		35' Bogenlampe mit
45		485		roter Scheibe gez.
49 10		553	+ 274	
57 20		660	+ 216	
10h 6 40	18.2	747	+ 154	15'30 gel.
16 10		825		23' gez.
25 30		767		
29 40	18.8	844	+ 308	
39 50		892	+ 79	
51 40		902	+ 91	54 gel.
57 35		922		
11h 5 20		912	— 21	
25 30		882	— 25	
33 25		844	— 81	
37 30	19.0	786	— 232	
45 30		767	— 40	

In dieser wie auch einigen der folgenden Tabellen sind, um die Aenderung des Verlaufs der EMK. besser hervortreten zu lassen, die Differenzenquotienten der EMK. nach der Zeit in $10^{-8}\frac{\text{Volt}}{\text{sec}}$ beigeschrieben.

Beim Licht der Aronsschen Quecksilberbogenlampe, das dieselbe rote Scheibe passiert hat, findet sich keine deutliche Wirkung, da ja der Hg-Bogen nur sehr wenig rote Linien enthält[1]). Sein rotes Licht wirkt daher nicht wesentlich anders als Dunkelheit, wie Tabelle 6 zeigt.

Tabelle 6.

Zeit	Temp.	EMK. I.	$10^8\frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkungen.
20. III. 5h55 30	19.3	1.34427		
			+ 350	
59 50		518		
			+ 100	
6h 3 20		539		3'46" Hg-Bogenlp.
				m. roter Scheibe gez.
8		550	+ 224	
13 30		624	+ 129	
20 20		677	+ 268	
24		736	+ [24]	24'30" gel.
37 50		783	+ 279	
41		836	+ 48	
48 20		857		48'50 gez.
52 40		889	+ 156	
58 20		942	+ 141	
7h 4 30	19.4	994		5' gel.

Um rotes Licht von genau bekannter Wellenlänge zu haben, wurden fernerhin Versuche mit der Li-Flamme gemacht, die freilich den Nachteil hat, ein bei weitem weniger intensives Licht auszusenden, als es das Bogenlicht auch nach Passieren der roten Scheibe ist. Daher fielen auch die Beobachtungen bei einer gewöhnlichen Li-Flamme undeut-

[1]) Arons, l. c.

lich aus. Ein besserer Effekt liess sich mit Hilfe der Beckmann'schen Spektral-Lampe[1]) erzielen. Auch hier findet sich Erhöhung der EMK. gegenüber dem Werte bei Dunkelheit. (Vgl. Tabelle 7 und Kurve 2).

Tabelle 7.

Zeit	Temp.	EMK.	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkungen.
22. III. 9h22	17.8	1.38846		
10h 1 50		1.38865		8' Li-Flamme gez.
22 10		1.38836		
37		1.38816	—22	38 30 gel.
56 20		1.38777		58.30 Hg-Bogen gez.
11h 3 0		1.35954		3 10 gel.
4 40		1.36161		
9 50		1.36419		
19 30		1.36604		19 45 Li-Flamme gez.
22 20		1.36676	886	
34		1.36738	153	
49 40		1.36881	94	
12h 9 20		1.36992	134	
23	21.0	1.37093		24 30 gel.
34		1.37144	72	
1h 8 50		1.37297		9 50 Li-Fl. gez.
17 10		1.37347	128	
23 50	21.2	1.37398		25 gel.
3h 1	20.6	1.37751	51	
7 30		1.37771		7 40 Li-Fl. gez.
28 10		1.37851	25	
41 20	21.0	1.37871		41 40 gel.
4h 5 20		1.37891	64	
23 10		1.37921		23 30 Li-Fl. gez.
43 40		1.37951	11	
5h13	21.8	1.37982		14 gel.
33 40		1.37991	24	
49 50	21.4	1.38014	19	
6h59		1.38094		

[1]) Z. f. phys. Ch. **34**, 593; 1900,

Zeit	Temp.	EMK	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkungen
				durch Hg-Bog. etwas
23. III. 10^h	18.5	1.38963		herunter gebracht.
54 30		1.38101		55^m30 Li-Flamme m.
11^h 2		1.38201	77	Beckmannschem App.
8		1.38301	98	gez.
16 20	18.8	1.38350		17 30 gel.
27 10		1.38399	18	
37 10		1.38410		38 Li-Fl. m. Beckm.
45 20		1.38430	29	App. gez.
57		1.38450	29	
12^h 8 30		1.38470		9^m10^s gel.
14 40		1.38470	0	
22 30		1.38470		

Versuche, die mit dem Rot des spektral zerlegten Bogenlichts angestellt wurden, boten insofern Schwierigkeit, als die benutzte Elektrode eine ziemlich grosse Oberfläche hatte, und es schwer ist, ein weit ausgedehntes Spektrum von einiger Intensität und Reinheit zu erhalten. Nichtsdestoweniger ist der Ausfall ein deutlicher, wie sich aus Tabelle 8 und Kurve 3 ergiebt.

Tabelle 8.

Zeit	Temp.	EMK.	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkungen.
13. III. $11^h22^m22^s$	19.1	1.35718		
40 20		1.35447	−251	41^m0^s rot. Spektr. gez.
43 24		1.35417		45 0 gel.
49 48		1.35269		48^m20 wie oben gez.
55 0		1.35167	−292	
59 30		1.35063	−385	
12^h 7 10		1.34956	−233	12 0 gel.
12 30		1.34850		
16 30		1.34744	−483	
20 10		1.34691	−241	
28 25		1.34626	−131	
57 40	19.2	1.34424	−116	

Zeit	Temp.	EMK.	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkungen.
18. III. 3h37m 30s	18.0	1.36765	142	
45 50		1.36836	14	
4h47 0	18.0	1.36887		4h49m rotes Spektr.
55 10		1.36938	226	gez.
5h 2 40		1.37040	167	
12 40		1.37141		5h13m gel.
25 20		1.37243	129	15m40 gez.
38 20	18.2	1.37344		40 30 gel.
19. III. 10h 0m 0s	17.7	1.37070		
8 50		1.37243	34	
18 40		1.37263	34	
53 20		1.37334		54 rotes Spekr. gez.
11h 0 40		1.37394	237	
4 15		1.37445	184	
13		1.37545	198	
19 30		1.37646		20m30s gelöscht.
31 10		1.37636	— 33	
36 10		1.37626		37m gez.
42 20	17.8	1.37646	+ 27	
48 0		1.37656	0	
55 40		1.37656		56m10s gel.
12h 3 30		1.37646		
7 0		1.37636	— 48	
12 10		1.37596	—129	
17 0		1.37545	—175	18m gez.
33 0		1.37545	0	
40 0		1.37545		40 30 gel.
47 10		1.37535	— 42	
51 10	17.6	1.37525	— 33	
56 10		1.37515		57m gez.
1h 2 30		1.37525	+ 59	
8 10		1.37545		8m30s gelöscht

In derselben Weise wirkten schliesslich auch ultrarote Strahlen. Es wurden für diesen Versuch aus der Strahlung der Kohlenbogenlampe durch eine vorgesetzte Zelle mit alkoholischer Jodlösung die sichtbaren Strahlen so vollständig

ausgesondert, dass nur in nächster Nähe die hellsten Teile der Kohlen des Lichtbogens durch sie hindurch zu erkennen waren. (Vgl. Tabelle 9 und Kurve 4).

Tabelle 9.

Zeit	Temp.	EMK.	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkungen.
16. III. 11h52'	19.0	1.36147		vorher durch Bogen-
54		1.36353	1717	licht herunter gebr.
55 40		1.36456	1030	
57 50		1.36662	1580	
59 30		1.36764	1020	
12h 3 50		1.36968	785	
6 20		1.37067	660	7' Bogenl. mit
7 15		1.37169		alkoh. Jodlösg. gez.
9 15		1.37270	842	
10 50		1.37371	1063	
12 0		1.37471	1429	
15 0		1.37572	561	
16 30		1.37672	1111	
18 25		1.37771	861	
20 40		1.37871	741	21'30 gelöscht.
26 0		1.37971		
34 15		1.38065	190	35' wie oben gez.
35 30		1.38071		
36 25		1.38121	909	
37 35		1.38170	843	
40 20		1.38269	600	
43 20		1.38368	550	
46 50		1.38467	471	47'30 gel
53 30	19.2	1.38560		
57 10		1.38555	— 23	
58 10		1.38545	— 167	

Bei den anderen Elementen ergab sich die grosse Schwierigkeit, Lichtwirkung von Wärmewirkung zu scheiden; denn da diese Elemente ja eben nicht wie I in ein Wasserbad gebracht werden konnten, so war auch keine annähernd konstante Temperatur zu erreichen, vielmehr erwärmte

sich infolge der Bestrahlung das Element ungleichmässig. Somit konnten Thermokräfte an der Grenze von Metall und Elektrolyt entstehen, die sich über die Lichtwirkung lagerten und diese undeutlich machten.

Um nicht gar zu schwankende Verhältnisse zu haben, wurde die Lichtquelle im allgemeinen andauernd während einer Versuchsreihe gezündet gehalten, das „Löschen“ nur durch Abblenden des Lichtes mittels der Schirme oder Hülsen vollzogen. (Wann dies nicht der Fall war, geht aus starker Temperaturänderung hervor.) Trotzdem ist vielfach auch jetzt noch kein annähernd stationärer Zustand erreicht. Denn es tritt, wenn das Licht nicht abgeblendet ist, eine raschere Erwärmung der Elektrode ein, als wenn die Hülse geschlossen ist, besonders dann, wenn wie bei den ersten Versuchen die Hülsen aus gut reflektierendem Metall bestehen.

Es ergiebt sich aus den Versuchen, dass einseitige Erwärmung der Anode die EMK des Elements erhöht, also wie zu erwarten die Lösungstension der Sauerstoff-Elektrode mit der Temperatur steigt[1]).

(Vgl. Tabelle 10 und 11).

Tabelle 10.

Anode IVa					Anode IVb			
eit	EMH	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkgn.	Temp.	Zeit	EMK	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkgn.
8h30	0.76059		< Bunsenfl.	16.7	21.IX. 8h32	0.74735		Bunsenflamme
9h50 20	0.75861		brennt in der	18.9	9h52 20	537		< brennt.
0h	777	−143	Nähe gleich-	19	10h 1 20	468	−128	
8 40	734	− 83	weit von IVa	19.2	11 30	441	− 28	Die Flamme
26	699	− 35	u. Kathode		28 20	468	+ 15	steht IVb näh.
1h54 20	741		12h 0' 10" K—	19.6	11h56 10	571	+ 22	als d. Kathode.
2h 1 25	741		Fl. gez.		12h 3 50	583	+ 26	
9 40	81	+143	12' gel.	20.1	11	612	+ 62	

[1]) Vgl. Nernst, Z. f. ph Chem. **4**, 172, 1889.

Tabelle 11.

Anode IIIa

Zeit	EMK.	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkgn.	Temp.
21. IX. 8h 25	0.76848			16.7
9h 20	819	+ 153	Vor Anode	17.0
32'40	935	+ 277	< Bunsenfl.	18.3
36'45	0.77103	+ 671	gez, Hülsen d	18.9
40'45	264	+1000	Elektrode ge-	19.0
45'40	558	+ 574	schlossen	19.2
55'20	891	+ 414		19.3
10h 4	0.78105	+ 457		19.4
14'30	205	+ 213		
22'10	303	+ 111		19.5
31'10	363			

Anode IIIb

Zeit	EMK.	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerk
21. IX. 8h 38	0.77117		
9h 22	154		< cf. neb
30'30	154		
35'15	322	+589	
41'20	594	751	
47	803	607	
57'10	0.78116	474	
10h 5'50	281	317	
18'30	408	167	
23'30	455	157	
32'30	530	139	

	Temp.		
	Anode.	Kathod.	
2. II. 10h 18	19.0	19.0	0.69421
22 30			417
29	19.3	19.3	402
36 50	20.0	19.7	409
46	20.9	20.0	417
48 40	21.0	20.0	425
11h 14	21.8	20.4	476
21	22.0	20.6	480
28	„	„	480
36	22.1	20.7	480
52	21.5	20.4	478
12h 7	21.0	20.2	465
22	20.8	20.2	441
35	20.4	20.1	434
47	20.2	20.0	434

	Temp.		
	Anode	Kathod.	
2. II. 10h 15	19.0	19.0	0.69527
21 30			520
31	19.3	19.3	520
33	19.9	19.7	520
38 40	20.2	19.8	527
44	20 6	20.0	542
50	21.0	20.0	567
11h 11 30	21.5	20.4	575
22 40	22.0	20.6	575
27	„	„	575
37 40	22.1	20.7	575
50	21.5	20.4	579
12h 9	21.0	20.2	567
20	20.8	20.2	560
36	20.4	20.1	542
46	20.2	20.0	538

Die ersten Untersuchungen mit rotem Licht bei Element III und IV wurden mit Hülfe derselben roten Scheibe gemacht, die bei I verwandt worden war. Ausserdem wurde bei einigen Versuchen auch noch zur weiteren Reinigung des

Rot zur roten eine gelbe Scheibe gesetzt, die seiner Zeit Bose auch benutzt hatte. Es erschien dann vom Kohlenbogenspektrum nur noch ein schmaler roter Streifen am Ende des Spektrums.

Der Verlauf der EMK. stellte sich hier entschieden anders dar als bei I. Anfangs erfolgte ein rasches Herabgehen der EMK. infolge roter Belichtung, bei III trat dann aber regelmässig ein energisches Ansteigen ein, bei IV nur in wenigen Fällen und immer weniger scharf als bei III.

Tabellen 12 und 13 geben derartige Beobachtungsreihen wieder.

Tabelle 12.

Element III.

Anode a					Anode b			
Zeit	EMK	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkgn.	Temp.	Zeit	EMK	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkgn.
$8^h 47$	0.78416		9h 16' 30	17.1	7. IX. $8^h 50$	0.78621		9h 16'30 Bog.-
$9^h 18\ 20$	176		Bogenlampe		$9^h 21\ 10$	229		lampe m. roter
27 20	151	− 46	m. rot. Scheibe		28 20	364	+351	Scheibe gez.
33 30	491	+922	gez.		35	644	+700	
40 10	811	+798		22	41 20	929	+724	
48	0.79040	+487			49 40	0.79179	+500	
54	179	+357			55 20	310	+385	
59 20	279	+313			$10^h\ 0\ 30$	418	+348	
$0^h\ 5\ 50$	395	+297			7 50	519	+224	
12 30	457	+155			13 40	366	+131	
21 20	557	+188		22.3	22 45	651	+158	
27 30	573	+ 44	30 gel.		29	720	+170	
33 20	705	[+366]		21.2	35	861	[+392]	30 gel.
40	587	−295	45'50 gez.		41	729	−367	
47	356			19.2	48 15	410	[−733]	45'50 gez.
52	202	−480			53 10	325	−322	
57 30	240	+118			58 20	371	+148	
$1^h\ 2\ 15$	294	+189		21.3	$11^h\ 3\ 20$	433	+207	
7 40	387	+286			8 30	542	+287	
12 30	449	+214			13 40	604	+200	
17 30	525	+254	20'30 gel.		18 40	659	+183	20'30 gel.

	Zeit	EMK.	$10^8\frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkgn.	Temp.
	28 15	0.79488	[— 55]	24'30 gez.	21.1
	33 40	480	— 25		21.3
	40 20	457	— 58		22.0
	47 30	581	+ 56		
	57 20	604	+ 39		
	12h 4	682	+195		22.4
	17 20	736	+ 66		22.7
	30 30	748	+ 17		22.8
	37'50	752	+ 9		
	43 30	752	0	48 gel.	22.8
	49	791	[+118]		
	53 50	760	—107		
	1h 0 20	604	—400		20.2
	5 50	433	—512		
	12 40	279	—376		19.1
	4h 0 0	0.78658		4'10 Bogen-	17.2
	8 25	514		mit roter und	19.1
	12 40	499	— 59	gelber Scheibe	19.9
	17 40	552	+177	gez.	20.3
	23 10	643	+276		21.0
	27 30	780	+503		
	34 40	948	+391		21.2
	40 30	0.79062	+326		
	45 30	162	+333		
	51 10	178	+ 47		
	56 40	208	+ 91	0'50 gel.	21.7
	5h 2 30	363	[+443]		
	6 40	394	+124		20.8
	12 25	301	—269		20.0
	23 10	085	—335		19.0
	28 30	009	—238	37'50 Bg.-Lp.	18.8
11.	2h27	835		m. rot. Scheibe	16.8
	39 40	768		u. Wassertrog	
	44 40	473		gez.	17.5
	49 50	311			18.3
	54 40	289			
	3h 8	340			19.4
	18 50	458			19.8
	24	495			
	33 20	531			19.9

	Zeit	EMK.	$10^8\frac{\Delta e}{\Delta t}$	Beme
	29 30	0.79682	[+ 35]	24'80 ge
	35	690	— 24	
	41 30	645	—115	
	48 30	674	+ 69	
	59 20	752	+122	
	12h 6 10	791	+134	
	18 20	822	+ 42	
	31 40	822	0	
	39 10	830	+ 18	
	45 40	815	— 38	48 gel.
	50 40	901	[+287]	
	54 45	854	—192	
	1h 1 5	720	—353	
	6 50	572	—427	
	13 50	432	—333	
	4h 3	0.78810		4'10 cf.
	6 40	642		an
	13 40	628	— 35	
	18 30	704	+227	
	24 20	856	+434	
	28 20	971	+479	
	36 50	0.79139	+329	
	41 30	239	+357	
	46 30	324	+283	
	52	371	+144	
	57 50	432	+174	
	5h 3 30	549	[+374]	
	7 30	533	— 66	0'20 ge
	13 30	424	—303	
	24 15	232	—143	
	29 25	170	—200	
11.	2h30	074		
	41	081		
	46	104		
	51	126		
	55 50	148		
	3h 9 45	201		
	19 50	254		
	25	277		
	34 30	321		

Zeit	EMK	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkgn.	Temp.	Zeit	EMK	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta e}$	Bemerkgn.
38 40	0.77561		42' 50 noch		40	0.78344		
44 30	620	[+169]	gelbe Sch. ges.		45 10	366		
51 50	694	+168	58' 30 gel.		57 50	374		
4h24	0.78133		30'40 Bg.Lp.m.	18.0	4h26 30	344		30'30cf.neben-
34	0.77991		rot.u.gelb.Sch.	18.2	32 40	178	— 510	an
36 20	880	—793	u. Wassertrog.		35 15	104	— 469	
39	769	—694	gz. Von der		37 40	036	— 214	
42 40	710	—268	Elektr. sind alle	18.9	41 10	0.77991	+ 55	
44 40	702	— 67	Hülsenentfernt		45 40	0.78006	0	
47	717	+107		19.1	48 30	006	+ 67	
49 30	710	— 46	51'30 gel.		50 30	014		51 gel.
52 10	710				53 45	096	+1111	
54 30	724	+160		19.6	53 45	246		

Tabelle 13.

Element IV.

a

Zeit	EMK.	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkgn.	Temp.
X. 8h55	0.82056		9h16' Bogen-	17.1
9h22 30	0.81826		lampe m. rot.	
30	499	—726	Scheibe gez.	20.4
36 30	336	—418		
43 40	247	—207		
51	140	—261		
57 10	061	—214		22
10h 2 50	0.80956	—309		
9 40	788	—401		
15 30	492	— 846		22.2
25	326	—291	30 gel.	
37	270	[— 78]	45'50 gez.	20.1
42 20	278	+ 26		19.4
49 30	152			
54 40	0.79940	—		20.7
11h 0 0	822	—		
4 40	822	0		21.5
10 10	799	—		
		—		

b

Zeit	EMK.	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkgn.
7. IX. 9h	0.79179		9h 16'30 Bog.-
24	0.78818		lampe m. rot.
31 20	591	—	Scheibe gez.
38 10	644	+	
46 40	736	+	
52	788	+	
58 10	728	—	
10h 4 10	688	—	
11 20	470	—	
16 50	289	—	
26	243	—	30 gel.
38	266	[+]	
43 10	251	— 48	45'50 gez.
51	0.77929		
55 50	729	—690	
11h 1 20	653	—233	
5 10	630	—100	
11 20	675	+122	
		—132	

a

Zeit	EMK.	$10^8\frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkgn.	Temp.
15	767	—	20'30 gel.	21.8
25 50	760		24'30 gez.	21
30 40	690	—		
36 45	597	—		21.9
43 30	526	—		
54	472	—		22.1
12h 0 40	402	+		22.4
8 20	433	—		22.6
13 50	356	—		
19 40	325	—		
28	248	—		
33 40	195	—		
40 30	133	—		
46	055		48' gel.	
51 20	155	+		22.1
57 20	193	+		20.6
1h 2 30	239	— 61		19.7
8 50	216	+ 21		
15 20	224	+ 86		
19 35	246			19
3h34	618			17.2
58	696			19.6
4h10	409	—1085	4'10 Bogen-	
15 20	062	— 623	lampe m. roter	20
19 40	0.78901	— 127	u. gelb. Scheib.	20.8
25 25	856	— 102	gez.	
29 10	833	+ 65		
37 10	864	— 22		21.3
43 20	856	— 28		
48	848	0		21.6
53 40	848			21.7
59	864			
5h 4 15	919	+ 50	0'50 gel.	
9 20	933	+ 48		20.4
14 30	948	+ 111		
25 40	0.79009	+ 188		
31	069	0		18.6
34 30	069			

b

Zeit	EMK.	$10^8\frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerk
16	638		20'30 gel.
26 50	653	— 79	24'30 gez
31 40	630	— 125	
38 20	580	— 107	
45 30	534	+	
55 20	557	—	
12h 2 45	543	+	
9 45	564	—	
15 15	527	—	
20 30	506	—	
29 10	418	—	
35 10	380	—	
42	314	—	
47	270		48' gel.
52 40	432		
58 40	410	—	
4h 4 10	374	—	
10 30	306	—	
16 10	262	—	
21 30	217		
3h35	183		
56	291		
4h11 10	0.76812	—1787	4'10 cf. nel
16 40	466	— 300	an
20 40	394	+ 45	
26 10	409	+ 84	
30 20	430	+ 214	
38 40	537	+ 146	
44 30	588	— 26	
49	581	+ 61	
55	603	+ 167	
5h 0	653		
5 25	797	+ 27	0'50 gel.
10 25	805	— 13	
20 50	797	+ 46	
26 30	812	0	
32 39	812	— 40	
35 25	805		

a

Zeit	EMK	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkgn,	Temp.
2h32	0.79586		37'50 Bogen-	16.8
41 50	448		Lampe m. rot.	
47	177	— 771	Scheibe und	
52 30	0.77931	— 745	Wassertr. gez.	18.6
56 55	827	— 394		
3h 1 10	782	— 176		19.2
6	731	— 177		19.4
10 50	701	— 103		19.7
16 10	663	— 119		
21 30	589	— 231		19.9
26 25	560	— 100		
30 40	523	— 106		
35 50	494	— 93		
41 20	457	— 112	42'50 nch gelb.	
46 40	487		Scheibe vorgs.	
4h28 20	879		58'30 gel.	18
2h55	0.78608		3h18'30 Bog.-	17.2
3h19 40	601		Lampe m. rot.	
23 20	555	— 209	u. gelb. Sch. u.	
28 20	456	— 330	Wassertrg. gez.	17.3
31 30	328	— 674		17.8
34 10	276	— 325		
38	193	— 361		
40 50	147	— 242	42'40 gel.	18
43 40	118			
47 20	095	— 105		18.1
52 10	103	+ 28		

b

	Zeit	EMK	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkgn.
11.	2h33	0.76006		
	42 40	9.75976		
	48 20	899		
	53 30	793		
	58	765		
	3h 2 40	842		
	6 50	828	— 56	
	12	821	— 24	
	17 10	814	— 24	
	22 40	814	0	
	27 20	814	0	
	31 40	814	0	
	37	814	0	
	42	814	0	
	47 40	814	0	
	4h29 30	849		
13.	2h56	96?		3h18'30 cf.
	3h21 15	862		nebenan
	24	788	—369	
	29	648	—467	30'20 gel.
	33	627		
	36	606	—117	
	39 20	606	0	
	42 10	606	0	42'40 gez.
	45 10	508		
	48 40	389	—567	
	53	284	404	54 gel.

Tabellen 14 und 15 zeigen, dass bei diesen Elementen der Erholungsverlauf nach vorangegangener weisser Belichtung durch rotes Licht nicht beschleunigt wird.

Tabelle 14.

a Element III. b

Zeit	EMK	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkgn.	Temp.	Zeit	EMK	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerk
10.IX.11h40	0.77955		12h 2' Nernst-	16.4	10.IX.11h41	0.78208		12h2 Ner
12h 4 50	400		Lampe gez.		12h 6 25	0.77436		Lampe
12 10	0.76968			17.1	13 30	136		
21 15	947			17.2	22	099		
29 30	976				30 40	136		
36	990			17.3	37 10	129		
41	0.77005		42'20 rote u.		41 50	142		42'40 cf.
44 30	340		gelbe Scheibe		43 40	326		neben
48 30	584		vorgesetzt.		52 50	842		
56 30	769			17.2	58	932		
1h 1 40	828				1h 2 40	991		
8 20	874			17.0	10	0.79044		
20 10	925	+ 72	24'20 gel.		21 30	074	+ 44	24'30 gel
26	932	[+ 20]			27 15	110		
34	955	+ 48	37'40 Nernst-		35	148	+ 82	37'40 cf.
39 50	955		Lmp. m. roter		40 50	148	0	neben
45 20	955	0	u. gelb Scheibe	17.4	46 20	133	— 45	49 gel.
51 10	962	[20]	gez. 49 gel.	17.4	52 30	156		
11. 8h15	738		43'20 Nernst-	15.9	11. 8h17	029		43'20 Ne
44 20	326		Lampe gez.	160.	45 55	0.77605		Lampe ge
51 40	0.76650		58'20 rote		52 40	289		58'20 cf.
59 35	816		Scheibe vorgs.	17.0	9 0 30	252		
9h 4 15	0.77252				5 30	620		
11 40	547				13 10	805		
17 30	653				18 40	880		
22	710	+211	28'50 gel.		23 50	955	+242	28'50 gel.
29 20	747				30 30	991		
36	799	+130	42'30 N.-L. m.		38 10	0.78044	+115	42'30 cf.
44 30	813		rot. Sch. gez.		45 50	059		
52 50	747	−132			53 50	056	+ 6	
58 40	799	+149		17.1	10h 0 0	074	+ 44	
10h 9 45	850	+ 77	19 gel.		12	104		
21	880			17.2	22 10	148		
27 30	895	+ 39			29 30	186		
37 30	910	+ 25		17.3	38 40	216		
47 20	925				49	231		52'20 gel.
11h 6 50	947			17.0	11h 8 40	231		

Tabelle 15.

Element IV.

a Zeit	EMK	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkgn.	Temp.	b Zeit	EMK	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkgn.
11h45	0.79460		12h2' Nernst-	16.4	10.IX.11h47	0.76651		12h 2 Nernst-
2h 8 20	0.78745		Lampe gez.	16.9	12h10	0.75261		Lampe gez.
25	277				26 25	0.74902		
38 40	052		42' 20 rote		39 45	840		42'20 cf. neb.-
45 50	215		Scheibe	17.3	47	0.75393		an
54	428	+402	vorgesetzt		55 20	779		
59	532	+347			1h 0 10	906		
1h 3 50	594	+269			5 50	991		
11 30	683	+194		17.0	13 40	0.76125		
22 40	775	+137	24'30 gel.		24	247	+197	24'30 gel.
31	814				32 40	576	[+653]	
36 20	860	+144			37 40	569	− 23	
42 10	898	+109		17.1	43 20	598	+ 85	
47 30	905	+ 2			48 30	540	−187	
8h18	746		43'20 Nernst-	15.9	11. 8h20	020	+ 65	43'20 cf. neb
56 30	0.77843		Lampe gez.	17.0	57 40	0.74261		58'20 cf. neb.
9h 1 45	956		58'20 rote Sch.		9h 3	820		
7 45	0.78104	+411	vorgesetzt.		8 40	0.75095	+809	
14 40	029	−155			16 10	178	+184	
20 30	0.77991	−109			21 40	220	+127	
26 15	977	− 41	29 gel.		27 20	206	− 41	29 gel.
31 30	991				33	324		
40 50	977	− 25	42'45 N.-L. m.		42	331	+ 13	42'45 cf. neb.
48 40	902		roter Scheibe		50	289		
55 10	813	−193	gez.		57 10	234	−110	
0h 2	858	+ 95			10h 3 40	210	− 62	
14	0.78067	+290	19'10 gel.	17.3	16 30	514	+265	
23 30	156				26	773	+278	
31 40	216	+122			34	928	+323	
40 50	201	27			42 20	864	−128	
50 40	096	−178			51 50	780	−147	52'20 gel.
1h12	231	+101			10h13 40	836		

Bei Li-Beleuchtung zeigt sich wieder die Verschiedenheit im Verhalten der beiden Elemente. Bei III ist ein deutlicher Anstieg der EMK. bei Beleuchtung zu finden, bei IV lässt sich kaum eine Aenderung im Verlaufe der EMK. verzeichnen, wie die Tabellen 16 und 17 lehren, die einige dieser Beobachtungen wiedergeben.

Tabelle 16.

Anode IIIa					Anode IIIb			
Zeit	EMK.	$10^8\frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkgn.	Temp.	Zeit	EMK.	$10^8\frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerk
14.IX.11h57	0.77502			17.7	14.IX.11h5840	0.77835		
12h13 20	524		11'50" Li-Fl.		12h15'10	738		11'50"
16 40	531	+ 35	gez.	18.1	17'30	753	+167	gez
18'50	539	+ 62			20'20	769	+ 94	
28'30	710	+189			29'50	887	+207	30'20 ge
31'20	738	+165		19.0	32'40	894		
36'30	776	+122	39'40 gel.		37'50	939	+145	39'40 Li
43	828			19.0	51'10	0.78067		gez
56'40	843	+ 19			58'10	133	+145	
1h 3'40	887	+105			1h 5	193	+146	
17'30	0.78001	+137	19'50 Li-Fl.	19.3	19	314	+144	
24	067		gez.		26	344		19'50 ge
30'50	156	+217	32'20 gel.		31'50	374	+ 86	
36'30	201			19.4	37 40	397	+ 66	
41	230	+107			42	412	+ 58	

Tabelle 17.

Anode IVa					Anode IVb			
Zeit	EMK	$10^8\frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkgn.	Temp.	Zeit	EMK	$10^8\frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkg
14.IX.12h2230	0.78036		24'20 Li - Fl.	18.2	14.IX.12h24	0.75438		
25 20	0.77991		gez.		26 30	403	—233	
34	925	—123			35 20	368	— 66	
40 10	917	— 21			41 40	368	0	
53 20	939	+ 28	55'30 gel.	19.4	54 50	396	+ 9	55'30 Li
1h 0 0	894				1h 1 20	403		gez.
13 50	769	— 30		19.3	15 30	431	+ 33	
20 50	783	+ 33			22 20	431	0	
28	806	+ 48		19.4	29 10	438	+ 15	29'30 gel.
34	783	— 64			35 20	431		
39	783	0			39 50	431	0	

IV.

eit	EMK	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkgn.	Tpem.	Zeit	EMK.	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkgn.
6h38'20	0.76854		41'45 Li - El.	20.2	17. IX 6h39'40	0.74994		
42'40	832		gez.		43 50	80	— 56	
45 30	832	0			47 10	0.75056	+380	
50 15	839	+24			51 30	028	—100	
54	854	+68	55'40 gel.	21.0	55 15	013	— 66	55'40 Li - Fl.
57 40	846				58 40	013		gez.
7h 1 40	861	+63		21.1	7h 3 35	041	+ 95	
4 30	861	0	6'50 gez.		6 20	069	+169	6'40 gel.
8 10	861				9 30	090		
12 45	864	+12		21.1	14 45	083	— 18	
15 40	861	—17			17 30	097	+ 85	
19 30	868	+30	20'45 gel.		20 30	076	—106	20'45 gez.
21 30	868				23 10	069		
24 30	868	0			26 20	118	+267	
28 15	861	—32	29'40 gez.	21.2	29 20	125	+ 39	29'40 gel.
32	854				34 10	139		
38 30	846	—20	38'50 gel.	21.2	39 40	132	— 21	

Offenbar bringt bei diesen Elementen die Lichtwirkung für sich die Erhöhung des Oxydationspotentials nicht hervor, vielmehr eine schwache Erniedrigung, daher der Abfall der EMK. bei Beginn intensiver Belichtung. Bald aber setzt infolge der Erwärmung der Anode die Thermokraft mit herauftreibender Wirkung ein, die bei genügender Stärke gegenüber der hinabtreibenden Kraft der Belichtung sogar einen Anstieg der EMK. hervorrufen kann. Wird die Lichtwirkung durch Löschen der Flamme entfernt, so wird doch nicht die Abkühlung sofort eintreten, und demnach also im ersten Augenblick nach dem Löschen ein rascheres Ansteigen erfolgen. Dann erst fällt die EMK mit zunehmender Abkühlung der Anode. Auf diese Weise erklärt sich der für den ersten Blick etwas eigentümliche Verlauf der EMK.

Bei Element III ist mithin die herabtreibende Wirkung des roten Lichtes gering, sodass sie nach einiger Zeit von

der Wärmewirkung übertroffen wird oder gar bei dem weniger intensiven Li-Licht überhaupt auch zu Anfang nicht für den Verlauf der EMK ausschlaggebend ist. Bei Element IV dagegen ist sie stärker, sodass sie bei genügender Intensität des roten Lichts auch noch nach grösserer Erwärmung der Anode ein weiteres Ansteigen der EMK bewirkt.

Bei den in Tabelle 18 wiedergegebenen Versuchen wurde die Blende vor der Anode stets entfernt gehalten, davor brannte die Bunsenflamme der Beckmannschen Lampe abwechselnd entleuchtet und mit Zuführung von Li-Salz, was ja bei dieser Lampe sich leicht erzielen lässt. Die EMK verläuft dann, da die Erwärmung stetig fortschreitet, entsprechend obiger Ueberlegung ziemlich gleichmässig. Es sind bei diesem Versuche die Temperaturen an Anode und Kathode gemessen. Da die Blechhülsen durch den Pappkasten ersetzt waren, so ist die Temperaturdifferenz zwischen Anode und Kathode nicht mehr so gross wie bei den früheren Versuchen.

Tabelle 18.

Element III.

a

Zeit	Temp. And.	Temp. Kath.	EMK	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkgn.
10 XII. $10^h 46$	18.0	18.0	0.70243		
55	18.8	18.4	349		
10^h 3 20	19.4	19.1	284		
6 30			284		
8 10	19.6	19.4	276		
16 20			276		
21 50	19.8	19.3	276		
26 30			276		
34 10			284		
37 40			284		
42 40	20.2		284	+14	
52 30	21.0	21.0	292	+16	

b

Zeit	Temp. And.	Temp. Kath.	EMK	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bem
10. XII. $10^h 48$	18.0	18.0	0.70526		
56 50			567		57'
11^h 0 50			478		
4 20	19.4	19.1	567		
7 20			584	94	
17 20			625	68	18'
19 40			633		Bu
23 40			649	75	g
27 30	19.8	19.2	657	35	
30 30	19.9	19.3	657		29
35			665	29	Fl.
44			682	31	
				12	

a

eit	Temp. And.	Temp. Kath.	EMK	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkgn.
2h 1	21.0	19.2	0.70300		
4			300	19	13'10 entl.
11 30	21.0	19.5	308		Bunsfl.gez.
14			308	66	18'45 Li-
17			320		Fl. gez.
22			349	73	
25 40	21.0	19.4	365	89	
28 40			381	60	
35 20	20.7	19.3	405	73	39'40 ent-
37 10			413		leuchtet
42			421	121	
44 20			438	42	
47 30	21.2	19.6	447		52' leucht.
55			358		Gasfl gez.
56 40			381		56 gel.
59			381		

b

Zeit	Temp. And.	Temp. Kath.	EMK	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkng
54 50	20.0		0.70690		57'40 ent-
58 50			698	10	leuchtet.
12h 5 20	20.0	19.2	702	17	
9 10	19.9	19.4	706		
18			710		18'45 gez.
20			714	15	
24 30	19.7	19.4	718	0	
30			718	17	
34	19.7	19.3	722	−17	
38			718		39'40 ent-
40 50			718	+15	leuchtet.
45 20			722	19	
48 50			726		52' leucht
53	20.0	19.6	674		Gasfl. gez
57 30			625		56' gel.
59 40			649		

Ein ganz unzweifelhaft deutliches Herabgehen des Potentials der Sauerstoffelektrode zeigte sich dann auch schliesslich bei wesentlich günstigeren Versuchsbedingungen, bei Benutzung des Landoltschen Strahlenfilters für Rot. Dabei wurden auch nicht mehr die Anoden gegen die Kathode des Elements, sondern gegen einander gemessen, indem die eine belichtet, die andre im Dunkeln gelassen wurde. Da auch hier (wie bei allen Versuchen seit dem 10. Oktober) die Blechhülsen durch den Pappkasten ersetzt waren, ausserdem die Tröge die meisten Wärmestrahlen absorbierten, so war die Erwärmung der beleuchteten Elektrode über die Temperatur der verdunkelten nur sehr gering, konnte also die Resultate nicht wesentlich trüben.

Verwandt wurden ein 22 mm weiter Trog mit K_2CrO_4-Lösung (10 g in 100 ccm H_2O) und ein 5 mm-Trog mit Krystallviolett-Lösung (0,02 g in 100 ccm H_2O).

Landolt giebt (l. c.) für gleiche K_2CrO_4-Lösung im 20 mm-Trog und 0,005 g Krystallviolett in 100 ccm H_2O im 20 mm-Trog als durchgelassenes Wellengebiet an 718 bis 639 μμ; mit diesem wird sich das von mir benutzte ziemlich decken.

Es sollte bei diesen Messungen zugleich untersucht werden, wie sich die 2 Elemente unter denselben Bedingungen verhielten, es wurde daher meistenteils gleichzeitig von jedem Element eine Elektrode beleuchtet, III a und IV b, III b und IV a. Letztere 2 waren bei der Versuchsanordnung die äusseren, standen demgemäss ungünstiger gegen die Bogenlampe. Infolgedessen ist die Wirkung auf diese 2 Elektroden geringer.

Der Abfall des Potentials bei dieser Beleuchtung ist auf IV grösser als auf III, er betrug

bei III bis zu 3,7 Millivolt,
bei IV bis zu 4,8 „

also entsprechend den vorher mitgeteilten Resultaten.

Vgl. Tabellen 19 und 20.

Tabelle 19.

Element III b—a

Zeit	Temperat. El. a	Temperat. El. b	EMK	Bemerkungen.
11. I. 7h 9	21.0	21.0	0.00168	37' Rot vor b gez.
39			149	(Landolt.)
40 30	21.2	21.2	140	
44 30			112	
48 40	21.4	21.5	018	
51 30			014	
53 10	21.4	21.6	014	
55			018	55'30 gel,
56 20			027	
58 30	21.5	21.6	037	
8h 5 30			065	
10 30			112	
15 30			121	16' vor a gez.

Zeit	Temperat. El. a	Temperat. El. b	EMK	Bemerkungen
16 50	22.0	22.0	0.00140	
18 15			158	
22	22.0	21.9	196	
26 20			214	
30 30	22 0	21.8	233	
34 30			233	35 20 gel.
35 50			223	
37 50	22.0	21.8	196	
41 30			178	
47			158	
51 30			149	
57 30			158	
14. 10h45	17.0	19.0	183	54'50 vor a gez.
58 30			242	
11h 0 30			289	
6 20	17.9	19.0	418	
7 50			436	
16 40	18.5	18.5	493	
21	18.7	18.6	502	
28 50	18.7	18.6	530	
41 10	18.9	18.6	549	
49 10			553	
54 30	19.0	18.9	553	57 25 gel.
12h			464	
1 50	19.0	19.0	418	
16 50	19.0	19.0	289	
19 40			261	
27 20	18.9	18.9	242	28 vor b gez.
29 30			187	sehr ungünstige Stellung.
34 40	19.0	19.2	121	
37 20			093	
44 30	19.1	19.4	055	
49			037	
56 20	19.2	19.4	027	
1h 2	19.1	19·5	027	
9			074	
14 20			065	15 50
18 40			093	
27 10	18.9	18.9	121	

Zeit	Temperat. El. a	El. b	EMK.	Bemerkungen.
5h 3	18.0	18.0	0.00140	9 20 vor b. gez.
10 30	18.1	18.2	121	
17 30			093	
20	18.2	18.4	084	
28	18.4	18.7	074	
30 10			074	
37 20			065	
40 50	18.6	19.0	046	
48			018	
52 20	18.6	19.0	027	
6h3 30			— 0.00014	4 gel.
5 10			+ 0.00009	
9 30	18.8	18.8	055	
50	18.1	18.1	075	

Tabelle 20.

Element IV. a—b

Zeit	Temperat. a	b	EMK	Bnmerkungen.
13.I.02 11h30	19.1	18.9	0.00246	
12h11 40	19.2	19.0	242	15'50 Rot vor a
16 40			233	gez. (Landolt.)
18	19.4	19.1	224	
20 20			205	
21 40			196	
23 25	19.8	19.3	177	
26 20			158	
28 50			139	
30 40	19.9	19.5	130	
31 50			121	
37 15			093	
41 20	20.2	19.7	093	dazwischen
46			098	etwa 2 Minuten
48 50	20.0	19.9	084	erlöscht.
55 30			046	
58 20			018	

Zeit	Temperat. a	Temperat. b	EMK	Bemerkungen.
1^h 3	20.0	19.9	0	3'25 gel.
6 20			0.00027	
8	„	„	046	
13 50	„	„	084	
18 50	„	„	102	20 vor b gez.
21			139	
25 10			251	
27 10			308	
29	20.0	20.0	344	
30 30			390	
32 30			427	
36 20			465	
38	20.0	20.1	484	38'25 gel.
39 30			475	
41			418	
49			326	
14. 10^h47	17.0	17 0	233	54'50 vor b gez.
57 10			270	
11^h 1 50	17.8	17.5	400	
4 20			446	
10 30			558	
14	18.3	18.1	578	
23 50	18.8	18.9	624	
27 20			642	
42 30	18.6	18.9	687	
48			705	
52 40	18.8	19.0	710	
56 40	18.9	19.0	714	57'25 gel.
59 20			660	
12^h 3 50	19.0	19.0	558	
15 20	19.0	19.0	436	
23 10			372	
25 45	18.9	19.0	354	28 vor a gez.
30 20			326	
34 40	19.3	19.0	289	
38 30			242	sehr ungünst.
42 40	19.3	19.1	214	Stellung.
50			158	
55	19.4	19.2	130	

Zeit	Temperat. a	Temperat. b	EMK	Bemerkungen.
1h 3 40	19.4	19.1	0.00 046	sehr ungünstige
8 15			074	Stellung
15 20			074	15'50 gel.
19 30	19.0	18.9	112	
26			149	
5h	18.4	18.0	224	9'20 vor a gez.
12 30	18.6	18.1	196	
16 20			158	
21 30	18.9	18.2	112	
25 30	19.0	18.4	084	
32			046	
35 20	19.0	18.6	027	
42 30			009	
44 40			−0.00009	
55	19.0	18.7	— 027	
6h 1 10			— 046	4 gel.
6 25	19.0	18.8	0	
8 10			+0.00018	
51 30	18.6	18.1	130	

Die Frage liegt nahe, ob nicht bei Element I die herauftreibende Wirkung von roter Beleuchtung vielleicht ebenso durch Wärmewirkung zu erklären sei wie es bei III und IV geschehen ist. Das ist aber infolge der dortigen Versuchsanordnung ausgeschlossen, da sich ja Element I im Wasserbade befand, also eine einseitige Erwärmung der Anode weder so momentan eintreten konnte, wie es gemäss dem unmittelbar mit der Beleuchtung einsetzenden Anstieg der EMK. sein müsste, noch einen irgendwie grösseren Betrag erreichen konnte.

Es ist demnach einverschiedenes Verhalten der Elemente gegenüber roter Beleuchtung zu verzeichnen, III wird schwach negativ beeinflusst, IV stärker, I dagegen positiv. Da bei III und IV mit Ausnahme der Säurekonzentration alle Verhältnisse möglichst gleich gewählt waren, so scheint die Grösse des Einflusses roter Belichtung auf das Elektrodenpotential von der Konzentration der Säure abzuhängen.

Dass, um das positive Verhalten von I zu erklären, auch auf die Richtung der Wirkung roten Lichts die Säurekonzentration von Einfluss sei, klingt wenig wahrscheinlich, zumal die am Ende der Versuche gemessenen spezifischen Gewichte der Säuren an der Anode 1.272 für IV und 1.286 für I einander doch ziemlich nahe stehen.

Ich vermutete, dass das Wellengebiet, das das Oxydationspotential der Goldelektrode erhöht, sich für die Elemente III und IV nach der einen oder der anderen Seite hin verschoben habe, vielleicht erst im Ultraroten auftrete. Indes habe sich eine Bestätigung hiervon nicht finden können. Zwar zeigte sich bei stark konzentrierter alkoholischer Jodlösung (1:10), durch die fast keine sichtbaren Strahlen mehr hindurch gingen, ein schwaches Steigen des Potentials der bestrahlten Elektrode, doch ist das wohl sicher als Wirkung der Wärme schlechthin, nicht der Strahlung speziell anzusehen. Bei geringerer Konzentration tritt auch hier Erniedrigung des Potentials ein.

Diese Beobachtungen geben Tabellen 21 uud 22 wieder.

Tabelle 21.

Element III, b—a

Zeit	Temperat	EMK	Bemerkungen.
4.I.02. 12h51 3	21.5	0.00056	52 Bogenlampe
53 20		046	m. alkoh. Jodlös.
55		046	vor b gez. (3 g.
58 40		032	in 100 ccm Alk.
1h 0		027	0 30 gel.
1		027	
4 20		027	
5h20	22.0	112	
30		135	30'40 vor a gez.
32 10		149	
34 40		149	
41 30		140	
47 40		135	48'20 gel.
52 20		112	
55		121	

Zeit	Temperat.	EMK	Bemerkungen.
7. 5h21	20.2	0.00178	22'35 vor b gez.
23 20		178	(10 g in 100 ccm)
24 10	20.5	187	
29 30		196	
32 50		205	33'20 gel.
33 40	21.3	205	
35 40		205	
41		209	41'50 vor b gez.
44		196	
45 40		196	
6h 0 0		200	0 30 gel.
1 20	21.4	196	
2 30		187	
7		178	8'25 vor a gez.
9 30		178	
12 20		178	
17 30		173	
18 40	21.8	168	
25 10	21.9	154	
27 30		149	28 gel.
28 30		144	
29 50		140	
31 10		135	
32 30		130	
35 30		135	
37		140	
42 20		144	
7h 8 40	21.1	154	10'35 vor a gez.
11 30	21.2	154	
12 40		154	
15 30	21.4	154	15'50 gel.
16 30		158	
8. 9h28	19.9	158	30'45 vor b gez.
32 20	20.0	158	Vor der Bogenlampe
36		158	ist eine Linse.
37 10	a b	163	36'10 Linse entfernt.
37 40	20.2; 20.23	168	
40 40		178	
42 20	20.3; 20.5	183	
43 10	20.4; 20.7	187	
46 40	„ „	192	47'10 gel.
50	20.5; 20.8	196	
10h 3	20.8	187	

Tabelle 22.

Element IV. a—b

Zeit	Temperat.	EMK	Bemerkungen.
4.I.02. 10h37	17.5	0.00187	
11h29 30	19.5	205	31 Bogenlampe mit
32 10		200	alkoh.Jodlös. vor a gez.
34 10		196	(2 g in 100 ccm Alk.)
36		177	
43 30		158	44 gel.
44 30		158	
59		177	
12h 9 30		187	
33		200	34'30 vor a gez.
35 30		196	(3 g in 100 ccm)
37		192	
40		187	
48		177	48 50 gel.
50		182	
1h 6		196	
4h28		205	31'40 vor a gez.
33 40	22.1	200	(4 g in 100 ccm)
36 30		205	
38		205	
44 20		209	
5h19		209	21'30 gel.
22 40		238	
28 10		238	
45	22,3	196	
54 30		200	
8. 9h52	20.5	223	54'10 vor a gez.
55 10		228	(10 g in 100 ccm)
58 50		233	59 30 gel.
10h 0 10		233	
2 20		233	

Wirkung gelben Licht.

Versuche mit gelber Beleuchtung wurden zuerst mit Hülfe der Na-Flamme angestellt, die bei I mit einem grossen

Bunsenbrenner und einer durchlochten Asbestscheibe als Trägerin des Na-Salzes, bei III mit der Beckmannschen Lampe erzeugt wurde.

Bei I war keine Wirkung zu erkennen, wie die Tabellen 23 und Kurven 5 u. 6 ergeben.

Tabelle 23.

Element I.

Zeit	Temp.	EMK.	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkungen.
13. III. 9h33	17.7	1.37640		
50		944		52' Na-Flamme gez.
52		853		
58 30		703	— 385	
10h 2 0		602	— 481	
55		541	—1109	
5 40		440	— 612	16' 30 gel.
14 0		237		
17 15		136	— 518	
20 30		034	— 518	21' gez.
24 20		1.36929		
28 0		824	— 477	
31 50		722	— 443	
42 20		476	— 390	
51 40		250	— 269	
11h 5 40	19.1	051		6' 30 gel.
22 22		1.35718		
40 20		447	— 251	
23. III. 9h40 10	16.9	1.35457		
48 10		499	875	49' 0 Na-Fl. gez.
51 20		467		
56 0		405	— 221	
58 40		362	— 269	
59 10		352	— 333	[Isola-
10h 7 25		279		10h 0' 0 gel. tions-
11 0		247	— 149	fehl.]
			— 262	

Zeit	Temp.	EMK	$10^8\frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkungrn.
23 10		1.35056		
34 0	17.5	1.34887	−260	Isolationsfehler
37 40		865	−138	
49 45		1.35088	+308	[Isolationsfehler be-
57 35		194	+226	seitigt].
11h 2 30		247		59'0 gez.
7 50		300	166	
14 20		362	159	
16 15		383		15'0 gel.
18 40		405	151	
25		457	137	
28 15		488	159	
33 37		530	130	
38 35		562		34' 30 gez.
50 0		634	105	
52 20		645		51'0 gel.
56 0		665	99	
58 25		675	69	
12h 0 35		685	77	
3 0		696	69	

Bei III sind die Ergebnisse wieder infolge der einseitigen Erwärmung undeutlich geworden. Daher habe ich auch gar nicht bei IV derartige Messungen vorgenommen. Tabelle 24 giebt die Messungen an III wieder.

Tabelle 24.

Element III.

a					b			
Zeit	EMK	$10^8\frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkgn.	Temp.	Zeit	EMK	$10^8\frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkgn.
X. 3h 25	0.73481		33'20 Na - Fl.	16.2	8. X. 3h 30	0.73976		
34 10	481		gez.		36 20	968	−217	
43	510			19.6	44	868	−294	47'20 Na - Fl.
45 30	571	+407	45'50 gel.	20.1	47	815		gez.
50 15	693			20.3	52	685	− 25	55'20 gel.
52 45	685	− 53			54 40	681		
55 55	670	− 79	56'20 gez.		57 30	708	+ 35	
58 40	632				4h 0 50	715	−158	
		+125						

a

Zeit	EMK.	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkgn.	Temp.
4h 2 40	0.73662		3'10 gel.	21.1
6	693			
9 10	646	—247		21.2
13 50	592	—193	15'15 gez.	
16 20	548			
18 50	544	— 27		
22 10	585	+155	22'35 gel.	
25 30	623			21.3
28	608	— 56	28'50 gez.	
31 40	532			
38 30	578	+112		
41 45	616	+246		
50 15	654	+ 76		21.9
56	639	— 43	56'35 gel.	
57 20	662			
58 20	662	0		
5h 4 20	555	—297		21.9
13 10	418	—270		
21 40	343	—147		
25 10	306	—179		
32 40	238	—150		21.9
37 10	208	—111		
43 10	155	—147	43'35 gez.	
44 10	140			
46 25	103	—274		22.1
51 30	177	+243		
55 50	215	+185		
6h 0 20	268	+197		
2 50	291	+153	4'10 gel.	22.0
4 30	358			
7 30	366	+ 44		
10 10	350	—160		
15 20	298	—168		
17 35	275	—170		
21 15	253	—100		22.0
23 20	230	—186		

b

Zeit	EMK.	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkgn.
4	0.73685		
7 30	654	— 195	8 gez.
11 20	623	[—125]	
14 40	600	—115	
17 25	608	+ 50	17'50 gel.
20 10	631		
23 30	623	— 40	24'30 gez.
26 45	592		
29 40	585	— 46	30'20 gel.
33	592		
35 45	600	+ 49	
44 40	540	—112	
48 45	502	—155	
55 30	441	—150	
5h 0 20	396	—156	0'30 gez.
1 50	381		
7	358	— 74	
14 45	336	— 48	
23 10	298	— 75	
26 10	298	0	26'30 gel.
28	343		
33 30	328	— 46	
41 50	253	—150	
47 50	215	—106	
53 40	200	— 43	
58 15	207	+ 27	
6h 1 30	207	0	
5 45	200	— 28	
8 40	200	0	
11	192	— 57	11'15 gez.
12 20	140		
14 10	088	—473	
16 20	065	-177	
18 50	058	— 47	19'10 gel.
19 40	095		
22 20	153	+363	

Um die Kathode auf etwa derselben Temperatur zu haben wie die Anode, brennt in ihrer Nähe bei diesen Versuchen eine Bunsenflamme.

Eine ausgeprägte Lichtwirkung ist nicht zu erkennen.

Schliesslich benutzte ich noch das Landoltsche Strahlenfilter für Gelb.

$NiSO_4$ 10g in 100 ccm H_2O im 22 mm-Trog
K_2CrO_4 10g „ „ „ „ „ 16 „ „
$KMnO_4$ 0.075g „ „ „ „ „ 5 „ „

Landolt hat für die ersten zwei Lösungen Tröge von 20 und 15 mm, statt der dritten 0.025 g $KMnO_4$ in 100 ccm H_2O im 15 mm-Trog. Für diese Zusammenstellung giebt er als Wellenlängen an 614 bis 574 μμ.

Es findet ein nur geringer Abfall des Potentials infolge solchen Lichts statt. Freilich ist die Lichtstärke, selbst bei nur 50 cm entfernter Bogenlampe, ausserordentlich gering. Tab. 25 u. 26 zeigen derartige Versuchsreihen.

Tabelle 25.

Elemen. III. b—a

Zeit	EMK	Temp.	Bemerkungen.
21.XII. 5h21 30	0.00100	18.2	
36	102		37 20 Gelb vor b gez.
38	102		(Landolt.)
44	093		< günstiger gestellt.
47 20	093		
51	087	18.6	
54 30	084		55 gel.
55 40	084		
57 40	093	18.6	
6h 3	102		
10	107	18.6	11 Gelb vor a gez.
13 40	112		
20 30	121		
27	121		27 30 gel.
28 10	121		
30 20	116		
36 30	112		
45 30	112	18.9	
57	112		
7h11	112	19.0	

Tabelle 26.

Element IV. a—b

Zeit	EMK.	Temp.	Bemerkungen.
21. XII. 6h 25	0.00280	18.8	37 Gelb vor b gez.
37 40	298	18.9	(Landolt).
39 20	307		
40 30	317		< weisses Nebenlicht
44 10	322		beseitigt[1])
47 40	312	18.9	
52	317		52 30 gel.
55	307		
58 10	307		
7h 1 30	302		2'10 Gelb vor a gez.
3 30	302		
6	298		
9 40	298		
12 40	295	19.0	
16	289		16'45 gel.
17 40	293		
20 30	298	19.1	
23	303		
26 20	298		
49	298	18.9	

Wirkung grünen Lichts.

Bei Element I hatte Bose (l. c.) gefunden, dass grünes Licht gar keinen oder nur einen ganz geringen Einfluss auf das Oxydationspotential habe. Ich benutzte bei den Versuchen mit Element III und IV nur die Landoltschen Strahlenfilter:

K_2CrO_4 10 g in 100 ccm H_2O im 22 mm-Troge.

$CuCl_2$ 60 g in 100 ccm H_2O im 22 mm-Troge.

Bei gleichen Lösungen in 20mm-Trögen werden nach Landolt durchgelassen die Strahlen zwischen 540 und 505 $\mu\mu$.

Nach einigen Vorversuchen (Tabelle 27) wurden die 2 Elemente in der oben angegebenen Weise gleichzeitig beobachtet.

[1]) Das Nebenlicht kommt stark geschwächt durch die Wandung des Troges,

Tabelle 27.

Element III.

Elektrode a				Elektrode b			
Zeit	Temp.	EMK	Bemerkungen	Zeit	Temp.	EMK	Bemerkungen.
11. 3h29	18.0	0.70270	58 Grün gez. (Landolt)	21. XII. 3h30	18.0	0.70372	
59 30		262		4h 3 40		356	
4h 1		253		10 30	18.7	364	
7 10		237		16 30		372	17'20 Grün gez.
9 10	18.7	229		18 10		364	
13	18.8	229		21 40		356	
15 40		229	17'10 gel.	24 20		348	
19		237		26 10	18.8	348	
20 40		241		33 20		315	33'40 gel.
27		253		35 10		323	
31 40	18.8	262		5h15		372	
5h16		270					

Tabelle 28.

Element III. b—a.

Zeit	Temp. a	Temp. b	EMK	Bemerkungen.
16. I 02 4h 6	16 8	16.8	0.00093	19 50 Grün vor b gez.
22'30			055	
25	18.1	18.2	037	
29 50			009	
33 30			0	
39 40			— 0.00009	
43	19.5	19.5	— 018	
51 30			— 009	
54 40	19.8	19.7	0	56'30 gel.
59 20			+ 0.00014	
5h 4	19.8	19.7	037	
11 30			055	
15	19.3	19.2	055	18'30 vor a gez.
20 15			093	
22 10			121	
27 50	19.0	19.0	178	
31			200	
36	19.0	19.0	205	
39 50			205	40'10 gel.
41 50			178	
47 40			130	
51 20	19.2	19.2	112	
6h16	19.0	19.0	088	

Tabelle 29.

Element IV. a—b.

Zeit	Temp. a	Temp. b	EMK	Bemerkungen.
16. I. 02 4h 8	17.1	16.8	0.00242	19'50 Grün vor
21 20			224	a gez. (Landolt)
26 10	19.3	18.5	187	
28 20			168	
34 45			130	
42 30	20.0	19.3	112	
45 30			084	
50	20.3	19.8	075	
56 30			060	56'30 gel.
57 40			060	
5h 8 40	20.0	19.6	112	
18			130	18'30 vor b gz.
19 20			168	
23 30			242	
26 25	19.6	19.0	298	
32 20			363	
34 50			381	
38	19.5	19.0	400	40'10 gel.
42 50			354	
46 25			317	
53	19.6	19.2	280	
6h14	19.7	19.0	242	

Es zeigt sich, dass dieses grüne Licht das Potential der Elektrode um ein bis zwei Millivolt herabsetzt, und zwar ist wieder die Wirkung auf IV grösser als auf III, beinahe doppelt so gross.

Bei Element I, wo ein Einfluss grüner Beleuchtung kaum ersichtlich war, hatte das Licht des Kohlenbogens ausser der grünen Scheibe noch die Wandung des Wassergefässes nnd eine Wasserschicht zu passieren gehabt. Es ist nicht anzunehmen, dass die Intensität des Lichts hierdurch stärker geschwächt worden sei, als es bei den jetzigen Versuchen der Fall ist, wo die zwei Flüssigkeitsschichten und 4 Glaswände zu durchlaufen waren, zumal bei den Versuchen mit I die Bogenlampe dem Element bedeutend näher stand als jetzt.

Demnach ist der Einfluss grüner Belichtung auf III und IV jedenfalls grösser als auf I.

Wirkung blauen Lichts.

Um die Wirkung blauen Lichts zu untersuchen, wurde bei I ein Trog mit $KMnO_4$-Lösung vor den Arons'schen Hg-Bogen gestellt. Es gab dies ein sehr reines Violett. Denn der Hg-Bogen hat seine Hauptlinien zwischen 579 und 436 $\mu\mu$[1]) die $KMnO_4$-Lösung absorbiert aber das Gebiet zwischen 580 und 460 $\mu\mu$[2]), es kommt also von den genannten Linien die mit 436 $\mu\mu$ allein zur Geltung, von Linien zweiter Intensität ausser der violetten mit 404 $\mu\mu$ nur die orange mit 623, die ja kaum einen Einfluss ausüben dürfte. Solches Licht brachte die EMK des Elements stark herunter, wie Tabelle 30 und Kurve 7 zeigen.

Tabelle 30.

Zeit	Temp.	EMK.	$10^8 \frac{e}{t}$	Bemerkungen.
25.III.01 9^h14	17.0	1.39525		32'40 Hg-Bogen mit
35		418		$KMnO_4$-Lösung gez.
39 10		321	−388	
45 40		077	−626	
51 20		1.38930	−315	51'40 gel.
58 30		1.39028		
10^h25		204	+109	25'50 gez.
33 50		077		
49 40	18.1	1.38734	−361	
11^h 7 20		586	−140	7'30 gel.
35 10		1.36422		
44 50		710	+497	
49 40		932	+766	
12^h 1		1.37085	+225	
8		186	+240	

[1]) Arons l. c.
[2]) Ames, Phil. Mag. (5) **27**, 369. 1889.

Ebenso fand sich bei Benutzung von violettem Spektrallicht des Kohlenbogens ein Abfall der EMK, der freilich infolge geringer Intensität des Lichtes nicht so gross ist wie im vorigen Versuch. Tabelle 31 und Kurve 8 geben diese Beobachtungen wieder.

Tabelle 31.

Zeit	Temp.	EMK	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkungen
21. III. 11h30 30	18.9	1·34036		
53		254	+1453	53'30 violettes
56		363		Spektrum gez.
58 50		471	+ 625	
12h 1 35		580	+ 661	2'15 gel.
3 50		688		
12		903	+ 439	13' gez.
16 10		1.34011		
20 30		118	+ 412	
25 10		225	+ 382	25'20 gel.
29 30	19.0	338		
33 20		445	+ 465	
37 25		551	+ 433	
3h18 50		1.35821	+ 131	
24 50	18.4	872	+ 141	25'30 goz.
32 10		872		
40 40		860	— 24	
49 50		860	0	50'10 gel.
59 15		904		
4h 8 10		976	+ 135	8'40 gez.
11 50		955		
25 20	18.2	927	— 34	26'10 gel.
32		979		
42 30		1.36030	+ 81	43'20 gez.
5h 2 10		1.35991		
13 30		923	— 99	14 gel.
55 10		1.36074		
			+ 14	

Zeit	Temp.	EMK	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkungen.
6h 8 30	32.0	1.36085		9'20 gez.
12 20		118		
17 30		139	+ 68	
21 35		190	+282	21'50 gel.
24		242		
27 50		345	+448	
32 30		448	+368	32'45 gez.
37 30		556		
44 20		608	+177	
48 10	30.2	659	+222	48'30 gel.
51 30		710		
54 30		762	+289	
7h 2		864	+227	2'30 gez.
12 10	29.6	915		12'30 gel.

Bei Element III und IV wurde zunächst ein Trog mit schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak vor die Bogenlampe gestellt. Dies giebt ein intensives, wenn auch noch nicht reines (mit Grün gemischtes) Blau.

Die Konzentration ist in den einzelnen Fällen wohl verschieden ausgefallen; sie wurde, da es sich nur um Vorversuche handelte, nicht gemessen. Es dürfen also die Messungen von verschiedenen Tagen nicht verglichen werden.

Tabelle 32.

Element III.

Elektrode a				Elektrode b			
Zeit	Tp.	EMK	Bemerkgn.	Zeit	Tem.	EMK	Bemerkgn.
31. X. 9h21	16.8	0.72112	25'50 blaues	19. X. 8h49		0.72672	
26 20		0.71321	Licht gez.	9h 2 30	15.5	583	33'15 Blau gz.
28.50		0.68918		30 40		494	
30 50		532		35	16.0	0.70257	40'20 gel.
37 20		593		39 20		0.69280	
38 10		548		41		674	
40 30		478	41 gel.	48 30		0.71312	
42		0.69155		55 30	16.8	851	
44	18.1	0.70025		10h21		0.72215	
45 40		348		28 30		252	
57 25		922		41 40		413	
10h51	19.0	0.71321					

Die Tabellen 32—34 und Kurven 9—13 zeigen, dass auch hier die EMK ganz bedeutend, bis zu 0.05 Volt, herabgesetzt wird. Bei den Versuchen der Tabelle 34 und Kurve 13 sind die 2 Anoden zusammen gegen die Kathode gemessen.

Die Elektrode IVa stand bei den ersten Versuchen ungünstig gegen die Lichtquelle, daher der geringe Einfluss des Lichtes. Auch sind bei den Versuchen vom 17.—19. X. Isolationsstörungen nicht ausgeschlossen.

Tabelle 33.

Anode IV a				Anode IV b		
Zeit	EMK	Bemerkgn.	Tem.	Zeit	EMK	Bemerkgn.
17. X. 9h 5	0.73375		14.9	17. X. 9h 7	0.72451	
10h21	375		15.2	10h20	333	22'50 Blau
25 20	292			24 10	0.71810	gez.
31 30	232			27 30	0.70584	28 gel.
36 40	142			29 50	994	
44	0.72918		15.7	34	0 71686	
52	925			47 20	0 72635	
54 15	880			50	665	
58 40	880	59'30 Blau		56 50	857	
11h 0 40	769	gez.		11h 2 20	918	
3 25	620		16.0	5	955	
7 40	488			10 30	0.73044	
12 40	399			15 20	0.72999	
17 30	370			20 10	954	
22 30	355	23 gel.		25 30	880	
27 50	488		16.2	30 30	857	
52	828		16.3	50	717	
19. X. 8h52	0.73367		15.1	18. X. 8h55	0.72634	57 Blau
59 50	344			58 40	0.71493	gez.
9h 3	292		15.6	9h 1 40	593	
9	141		16.0	6	759	
13	081	13'55 Blau	16.4	12	0.72034	13'45 gel.
14 50	0.72991	gez.		16 40	398	
19 20	842		16.3	21 10	702	

Zeit	EMK.	Bemerkgn.	Tem.	Zeit	EMK.	Bemerkgn.
22 40	768	24'40 gel.		24	842	
25 30	731			26 50	954	26 gez.
29 30	768			31 20	0.73028	30 erlöscht
35 30	657	?		37	481	
43 20	805	46'40 gez.	16.6	45 30	179	
48	034		16.7	49 40	418	
51 20	0.70911			52 40	709	
54	543			55 30	787	
57 20	259	57 50 gel.		10h 0 10	992	0'30 gez.
58 40	421			1	0.72034	
10h 3	0.71093			4 10	0,69303	
5 20	314		17.3	8 10	0.68765	9 gel.
13 40	816			11	0.69857	
20 10	976		17.7	16	0.70911	
25	0.72085			23 10	0.71659	
29 25	187		17.9	28 10	989	
41	0·71905			42 30	0.73329	
12h56	0.72968		17.2	12h52	0.72547	
2h40	0.73058	47 gez.	16.0	2h41	370	
49 40	0.71988			48 10	444	
53 20	701	54'30 gel.	16.2	51 50	769	
55 30	0.70910		16.7	57 30	0.73178	
59 20	0.71314			3h 1 30	269	
3h 3	577		17·5	5 20	389	

Tabelle 34.

Element III.

Zeit	Temp.	EMK	Bemerkgn
30. X. 11h29	18.4	0.72539	32'40 Blau gez.
34 50		0.70520	
35 25		0.69716	
36		463	
39 20		0.68528	Lmp. brennt nicht
42 10		490	< gut
43 40		260	
46 40		298	
47 40		490	< "

Zeit	Temp.	EMK	Bemerkungen.
48 30		0.68390	
49 20		360	
50 10		413	< Lampe brennt nicht
40		512	gut 51 gel.
51 35		991	
52		0.69225	
53 10	20.0	620	
59 10		0.70503	
12h 1		666	
17 30		0.71409	
19 10		457	
26	19.1	600	
29 50		672	
33 20		730	
36	19.1	760	
41		816	42 40 Blau gez.
43 30		0.70259	Wassertrog vorgesetzt
44 30		0.69738	
45 30		282	
51 30		0.68991	
53 30		952	
58 30		967	59 Trog m. d. blauen
59 30		889	Flüssigkeit entfernt.
1h 0 30		589	
1 50		297	2'10 ders. Trog m.
3	20.0	589	Wasser gefüllt vorges.
4 10		589	4'30 Trog entfernt.
5 30		412	
6 40		404	7 Trog m. d. blauen
7 30		604	Flüssigk. gefüllt vorgs.
8 50		812	
10 40		913	
12 30	20.1	967	
13 50		0.69022	
15 10		006	
16 20		0.68960	16'50 gel.
17 45		0.69462	
21 50		0.70259	
24 10		583	
27		788	
28 30	19.8	870	
30		968	
2h 29	17.7	0.71947	

Interessant ist das Reagieren des Elements auf jede Schwankung der Bogenlampe, wie sie aus Tabelle 34 ersichtlich ist, ein Zeichen dafür, dass die reine Lichtwirkung sich ziemlich rasch einstellt. Dort scheint nach einiger Zeit Belichtung der neue Gleichgewichtszustand erreicht zu sein, der aber offenbar von der Lichtstärke abhängt. Jedesmal nun, wenn die Lampe durch ihr Zischen anzeigte, dass sie nicht gut brannte, ging auch wieder die EMK des Elementes in die Höhe.

Um ungefähr die Wirkung von blauer und weisser Belichtung vergleichen zu können, wurde am 30. X. die EMK des Elementes durch blaues Licht heruntergebracht, bis sie einen annähernd konstanten Wert hatte, dann der Trog mit dem schwefelsauren Kupferoxyd - Ammoniak entfernt und schliesslich derselbe Trog, aber mit reinem Wasser gefüllt, wieder vorgesetzt. Der Unterschied in der Wirkung ist nicht gross, gegen das ungeschwächte Bogenlicht 0.007 Volt, gegen das durch den Wassertrog gegangene nur 0.004 Volt, also 90 % letzterer Wirkung ist die Wirkung des blauen Lichts. Demnach liegt die Hauptlichtwirkung gerade in dem hier aus dem Spektrum ausgeschnittenen Teile.

Die weiterhin benutzten Landoltschen Strahlenfilter für Hellblau und Dunkelblau schwächten das Licht etwas mehr, besonders bei Dunkelblau.

Für Hellblau wurden benutzt zwei 22 mm-Tröge mit Methylgrünlösung (0.02 g in 100 ccm H_2O) und mit Kupfersulfat (15 g in 100 ccm H_2O). Bei Landolt sind die Tröge 20 mm weit, das Wellengebiet erstreckt sich dann von 494 bis 458 $\mu\mu$. Die zwei Goldelektroden wurden gegen einander gemessen. Die Aenderung des Potentials beträgt hierbei im Maximum 0.011 Volt bei IV und 0.008 Volt bei III. (Vgl. Tabellen 35 u. 36 und Kurven 14—17.)

Tabelle 35.

Element III. b--a

Zeit	Temp. a	Temp. b	EMK	Bemerkungen.
9. I. 02. 9h29	20.5		+0.00178	40 10 Hellblau vor b
32			—0.00046	gez. (Landolt)
39			— 233	
41 30			— 372	
43 30			— 465	
46 30	21.1		— 540	
53			— 596	
55			— 605	55 30 gel.
55 50			— 558	
58	21.4		— 372	
10h 1 20			— 187	
5 10			— 093	
7 10			— 046	
13			0	
16 40			+0.00009	16 50 vor a gez.
17 25			196	
18 10			326	
19 35			558	
21 30	21.9		696	
24			788	
26			834	
35			891	35 20 gel.
36	22.0		788	
38			605	
44 20			354	
52	21.9		326	
11h 6 30			168	
12			178	
12h 4			168	
4. II. 9h 6	20.0	20.0	158	23 vor a gez
25 30			280	
29 50			741	
32			880	
36 40			0.01073	
45 40			119	
55	20.1	20.1	036	
57			009	

Zeit	Temp. a	Temp. b	EMK	Bemerkungen.
10_h 2			0.01027	
4 50			009	6'30 gel.
11			0.00651	
15 30	20.1	20.1	465	
22 50	20.0	20.0	354	
33			280	37'45 vor b gez.
40 10			093	
42 20			—0.00046	
49 20	19.9	19.9	— 242	
53 30			— 298	
11_h 5 20	20.0	20.2	— 335	
14 20	20.0	20.2	— 354	15 gez.
16			— 280	
23 10	20.1	20.2	- 065	
36	19.9	19.9	+0.00065	
53	19.7	19.7	112	
12_h 7	19.7	19.7	121	
37	19.0	19.0	149	

Tabelle 36.

Element IV. a—b

Zeit.	Temp. a	Temp. b	EMK	Bemerkungen.
8. I. 02 10_h29	21.0		0.00223	30'45 Hellblau vor a
31 50			196	gez. (Landolt).
33 10			168	
35 20			130	
43 30	21.0		037	
46 20			018	
48 50	21.0		0	
51			—0.00018	
11_h 6 50			— 084	
17			— 112	
19 30			— 112	25'30 gel.
25 40	21.3		— 093	

Zeit	Temp. a	Temp. b	EMK	Bemerkungen.
27 25			—0.00065	
31 30			— 018	
37 30	21.3		+0.00018	
42 10			046	
12 30	21.2		130	32'10 vor b gez.
32 40			187	
33 30			372	
34 30			558	
35 30			694	
36 30			825	
37 30			935	
38 30			0.01064	
39 30	21.4		1156	
42 30			1341	
50 30	21.5		1496	
1h 1 30			1515	1'50 gel.
2 30			1395	
3 30			1258	
4 30			1156	
5 30			1045	
6 30			0.00969	
15			669	
16 45			614	
19 20			558	19'45 vor a gez.
20 15	21.5		493	
21 50			326	
23 10			187	
31 30			—0.00280	32 gel.
32 30			— 307	
33 10			— 187	
39 40	a	b	— 046	
4. II 9h 4	20.0	20.0	+0.00205	23 vor b gez.
26 30			446	
28 20			651	
33			0.01304	
35 40	20.0	20.0	487	
47 20			706	
53 20			679	
58	20.1	20.1	652	

Zeit	Temp. a	Temp. b	EMK	Bemerkungen.
10h 1			0.00643	
6			625	6'30 gel.
10			304	
17 10			—0.00935	
21 30	20.0	20.0	789	
37			549	37'45 vor a gez.
39 10			372	
44 30	19.9	19.9	046	
48 20			—0.00093	
55			— 215	
58 30			— 260	
11h 7	20.2	20.0	— 335	
13			— 354	15 gel
18 20			— 233	
21 50	20.2	20.1	— 139	
38	19.9	19.9	+0.00055	
52	19.7	19.7	112	
12h 9	19.7	19.7	158	
36	19.6	19.0	196	

Tabellen 37—40 und Kurven 18—22 geben die Wirkung des mit Hilfe des Filters für Dunkelblau erzeugten Lichtes.

Das Filter bestand aus einem 5mm-Troge mit 0.02 g Krystallviolett auf 100 ccm H_2O und 15 g $CuSO_4$ auf 100 ccm H_2O in einem 22mm-Troge. Für dieselbe $CuSO_4$-Lösung im 20mm-Troge und Krystallviolett 0.005 g auf 100 ccm H_2O im 20mm-Troge haben die durchgelassenen Strahlen die Wellenlängen zwischen 478 und 410 μμ.

Der Abfall des Potentials beträgt hier, obwohl das Licht mehr geschwächt war als das hellblaue, doch etwa das Doppelte; sogar 0.025 Volt bei III, 0.027 Volt bei IV bei etwas anderer Versuchsanordnung am 8. XI.

Aus einem Vergleich der Beobachtungen für Hellblau und Dunkelblau folgt, dass die hauptsächlich wirksamen Strahlen erst unterhalb etwa 460 μμ liegen.

Da demnach die chemisch wirksameren Strahlen den grössten Einfluss auf die EMK. haben, ferner die benutzten Lichtquellen alle reichlich ultraviolette Strahlen enthalten,

Tabelle 37.

Anode IIIa				Anode IIIb		
Zeit	EMK	Bemerkgn.	Tem.	Zeit	EMK.	Bemerkgn.
8. XI. 4h 8	0.71729	12'50 Dun-	20.8	8 XI. 4h 9	0.71917	
14 30	0.70822	kelblau gz.		15 20	917	
16 50	496	(Landolt)[1]		19 20	917	
26 20	342	28·15 gel.		27 30	903	29'50 Dun-
29	576			31	569	kelblau gz.
				32 30	318	(Landolt)[1]
34 30	0.71210			36	111	
38 20	343			40 10	0.70954	
42 50	435			44 20	913	44'50 gel.
47	507			45 15	987	
49 40	535			51 25	0.71460	
5h 4	600		20.6	5h 6	708	
12 20	614	18'25 gez.		21	766	
20	0.70214			25 30	787	
22 50	0.69533			32 30	816	
30	273			35 10	816	
34 15	281			39 30	830	
37 15	273	37'50 gel.		42	830	42'20 gez.
38 30	692			43	0.70414	
40 10	0.70251			44 25	091	
45 40	946			46 40	0.69612	
50 20	0.71169			53	359	
58	363		20.8	6h 2 30	415	
6h 5 15	463			6 50	391	7'10 gel.
				7 50	787	
8 40	471			9 40	0.70374	
				11 20	0.70660	
13	507			15 50	0.71069	
17 10	514			18 20	276	
7h25	592			7h26	722	

[1]) Das Licht trifft die Elektrode nicht voll.

so äusserte Herr Geheimrat O. E. Meyer die Vermutung, dass überhaupt die gefundene Lichtwirkung grösstenteils dem von den Strahlenfiltern vielleicht noch durchgelassenen Ultraviolett zuzuschreiben sei.

Tabelle 38.

Element IV.

Zeit	Temperat.	EMK	Bemerkungen
8. XI. 3h36	20.0	0.72311	42 Dunkelblau gez.
42 30		0.71306	(Landolt).
44 50		0.70260	
46 50		051	
54 15	20.5	0.69714	
55 30		738	
56 30		707	
58 50		652	
4h 0 10		644	0'50 gel.
1 30		931	
3		0.70251	
5 30		618	
11 30		0.71127	
42 20		931	
7h28		0.72233	

Tabelle 39.

III, b—a.

Zeit	Temp. a	Temp. b	EMK.	Bemerkungen.
5. II. 02 9 36	19.3	19.3	0.00187	46 Dunkelblau gez.
48 30			—0.00372	vor b (Landolt).
53 45	19.2	19.2	— 935	
55 50			—0 01027	
10h 6 30	19.4	19.4	— 230	
15			— 322	
19			— 313	
25 30	19.5	19.6	— 286	

Zeit	Temperat. El a	El. b	EMK.	Bemerkungen.
39 30	19.6	19.7	—0.01268	41'50 gel.
44 30			+0.00834	
48 20			558	
57 15			280	
11h 10 40	19.2	19.2	093	
17 50			046	
48	19.0	19.0	009	50'25 vor a gez.
51 40			+0.00651	
55 20			0.01212	
12h 1 40			413	
9 10			514	
16	19.5	19.5	624	
30	19.7	19.7	615	31'55 gel.
33 50			119	
36 25			0.00834	
47 20	19.5	19.5	418	
55 20			308	
1h 10 30	19.4	19.4	233	
8h 30	20.0	20.0	187	

Tabelle 40.

IV, a—b.

Zeit	Temp. a	b	EMK.	Bemerkungen.
5.II.02. 9h 35	19.4	19.3	0.00251	46 Dunkelblau
49 30			—0.00564	vor a gz. (Landolt)
52 20			— 696	
58 30			—0.01009	
10h 1 30	19.3	19.2	— 119	
9	19.7	19.4	— 212	
13 30			— 258	
20 20	19.8	19.5	— 295	
24			— 286	
40 50	19.8	19.6	— 286	41'50 gel.
43 15			— 119	
49 35			—0.00696	
56			— 558	

Zeit	Temperat. a	Temperat. b	EMK	Bnmerkungen.
11 11 45	19.2	19.2	—0.00233	
15 40			— 187	
49	19.0	19.0	0	50'25 vor b gz.
51			+0.00465	
57	19.1	19.1	0.01852	
59 50			0.02052	
12h10 45	19.6	19.5	280	
15			344	
31	19.8	19.7	344	31'55 gel.
33 15			0.01961	
37 50			395	
46	19.5	19.5	0.00963	
57 40			651	
1h 9	19.4	19.4	465	
8h30	20.0	20.0	233	

Um diese Frage zu entscheiden, wurde vor die Bogenlampe eine fluorescierende Lösung gesetzt, die die ultravioletten Strahlen in solche mit geringerer Brechbarkeit umwandelt, sodass das aus der Lösung austretende Licht frei von ultravioletten Strahlen ist. Ich verwandte eine Lösung von doppelt schwefelsaurem Chinin in schwach angesäuertem Wasser (5:100), die auch das sichtbare Violett in Fluorescenzlicht überführt. Es wurden zwei 22mm-Tröge hintereinander gesetzt, einmal mit der Lösung, dann mit Wasser gefüllt, sodass also der Unterschied in den Wirkungen annähernd der Wirkung der Strahlen entspricht, die bei der Umwandlung absorbiert werden. Da, wie die Beobachtungen von Tabelle 41 zeigen, die Lichtwirkung bei Fehlen des ultravioletten Lichts noch ganz erheblich ist, so ist die in den früher untersuchten Fällen gefundene Licht-Wirksamkeit sicher nicht ausschliesslich den ultravioletten Strahlen zuzuschreiben. Dies geht ferner auch aus den Beobachtungen hervor, die Tabelle 42 wiedergiebt. Hier hat rotes Licht auch dann noch Einfluss auf die EMK, wenn es die Chininlösung passiert hat, also von etwa vorhandenem Ultraviolett gereinigt ist.

Tabelle 41.

Element III. b—a

Zeit	Temperatur. a	b	EMK	Bemerkungen.
13.III.02. 3h29			0.00112	
50			112	51 Bogen-Lp. m. vor-
52 20			—0.00372	gesetzter Chininlösg.
56 10			— 696	vor b gez.
53 35	20.7	20.7	—0.01119	
59 10			— 304	
4h 1 30			— 378	
7 20			— 487	
10 15	20.8	20.8	— 505	10'45 gel.
11 25			— 322	
12 20			119	
20 15			—0.00558	
24 50			— 418	
31 40	20.5	20.5	— 280	
34			— 260	35 Wie oben gez. vor b
35 50			— 558	Lösung konzentrierter
37	20.6	20.6	— 789	(5:100)
46 50			—0.01378	
48	20.7	20.7	— 404	
55 40			— 404	56'10 gel.
56 45			— 240	
5h 3			—0.00605	
18			— 326	
24 50			— 233	
43			— 187	
57 30			— 139	58 w. o. vor a gez.
6h 1	20.5	20.5	+0.00187	
6 30			512	
13 40			605	
15 15	20.6	20.6	696	
22 55			862	
24			909	
27			963	28'15 Chininlösung
29			0.01431	entfernt.
31 10			807	31'50 Tröge m. Wass.
32 50			715	vorgesetzt.
34	20.4	20.4	652	— gel.

Zeit	Temperat. a	Temperat. b	EMK	Bemerkungen.
14. 10h28	17.5	17.3	0.00187	29'20 Bogen-Lmp. m.
32 20			0.01395	Wassertrögen gez.
33 55			670	vor a
41 25			0.02034	
43 55			061	
46 20			052	46'55 Tröge entfernt.
47 35			326	
49			554	
51			600	
53 20			692	
55 30			609	
56 40			637	57,10 Tröge m. Chi-
58 40			098	ninlösung ges.
11h 0 30			0.01834	
2 20			715	
5	19.2	19.2	607	
10			533	
11 20			560	12'10 gel.
13 30	19.0	19.0	211	
19 30			0.00862	
22 45			740	
38 30	19.0	19.0	493	
12h14			344	

Wie weit aber überhaupt ultraviolettes Licht auf die EMK. des Elementes einwirken kann, ist damit nicht entschieden. Denn bei den Versuchen von Tabelle 41 fehlt ja nach Vorsetzen der Chininlösung auch das sichtbare Violett, sodass dadurch allein die Schwächung der Wirkung sich erklären liesse.

Dagegen kann man vielleicht aus den Versuchen von Tabelle 42 schliessen, dass ultraviolette Strahlen nicht unwirksam sind. Sehr wahrscheinlich machen dies auch die nachstehenden Versuche mit Röntgenstrahlen.

Tabelle 42.

Element III b—a

Zeit	Temperaur. a	Temperaur. b	EMK	Bemerkungen.
14.III.02. 3h53	21.0	21.0	0.00177	57Bogenlampe m.roter
59 30			187	Scheibe und Chinin-
4h 1'40			205	lösung vor a gez.
14 30			242	
18			251	18'15 gel.
19 40			233	
25 15			205	
28			196	
30 20			196	32 45 wie oben vor b
33 50	20.3	20.2	168	gez.
36			140	
39 45			121	
49 20	20.8	20.8	102	49'50 Chininlösung
54 20			093	entfernt
55 30			075	
5h 0 30			027	1'10 Wassertröge
2	21.0	21.1	027	vorgesetzt.
10 50			0	11'10 entfernt.
13 30			0	12'30 Chininlösung
29			0.00056	vorgesetzt.
31			056	31'20 gel.
44			093	
6h30			121	

Wirkung von Röntgenstrahlen.

Diese Versuche waren angeregt worden durch die Wirksamkeit der nicht sichtbaren ultraroten Strahlen.

Die Versuche beziehen sich alle auf Element I.

Es wurde teils mit einer, teils mit zwei Röhren gleichzeitig gearbeitet. Im letzten Falle wurden die 2 Röhren zu beiden Seiten der Anode ziemlich dicht an ihr aufgestellt (das Element war dazu aus dem Wasserbade entfernt worden). Das Fluoreszenz-Licht wurde durch schwarze Pappschirme

abgeblendet. Im Primärstrom des Induktors mit Wehnelt-Unterbrecher herrschte eine Stromstärke von 9—10 Amp.

Störend waren bei der Messung die Induktionswirkungen des Induktors auf die Galvanometerleitung. Wie in der Einleitung erwähnt, waren die Leitungsdrähte aus Isolationsrücksichten aus einander gedreht, allerdings möglichst parallel angeordnet; trotzdem liess sich Induktion nicht ganz vermeiden, durch die das Galvanometer unruhig wurde. Indes bei oft wiederholtem Oeffnen und Schliessen des Stromkreises konnte mit ziemlicher Sicherheit angegeben werden, wann Kompensation eingetreten war. Die letzte Stelle freilich ist hier noch unsicherer wie bei den übrigen Beobachtungen.

Tabelle 43.

Element I.

Zeit	Temp.	EMK	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkungen.
28. V. 01. 4h45	19.8	1.32793		<1 0′ Röntgen-
5h11		826		Röhre gez.
13 30		848		18′45 Zimmer ver-
20 45		957		dunkelt.
24 40		1.33066		25 Röntg.-Röhre gez.
27 40		175		
28 45		186		
31		230		31 gel.
35		1.32463		32 gez., 35 gel.
37 10		848		
38 15		903		
39 40		957		40′40 gez.
43 45		683		44 gel.
45		816		
6h12 30		1.33318		< mehrmals auf kurze
15 30		285		Zeit gez.

Zeit	Temp.	EMK	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkungen.
29. 9h	19.4	1.36198		11'30 R. R. gez.
12 30		033	— 88	
14 15		023	— 200	
16		002	+ 74	16 gel.
18 15		012	— 169	
28 10		1.35971		29 gez.
30 30		868	— 588	
33 25		764	— 1032	
37 50		252		38 20 gel.
43 10		357	+ 471	
54 30		389	— 33	
10h10 45		357		
30. 8h55	20.0	1.36741		
9h36		434		
10h		445		
20		424		25'15 R. R. gez.
26 50		383		funtioniert bis
31 50		280	— 343	30' schlecht
33 10		1.35950	— 4125	
35 45		1.34821	— 7786	35'45 gez.
40 25		1.35105	+ 1014	
46 30		169	+ 175	
50 30		190	+ 88	
53 45		190	0	54'50 gez.
57 45		451		
59		1.34821	— 8400	59 gel.
11h 4 20		1.35190	+ 1124	
13 20		179	— 20	22' 10" 2 R. R. gez
22 30		137		
25 15		1.33755	— 8376	
25 55		213	—13550	
27 50		1.32393	— 4691	
28 40		1.31558	—16680	
29 30		1.30541	— 20340	29'30 gel.
30 15		1.31332	+17518	
32 5	20.2	893	+5100	
38 30		1.32392	+ 1296	
43 20		667	+ 948	

Zeit	Temp.	EMK	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkungen
30.V.01.3h18	20.2	1.33725		
37		748		
57		748	0	57'30 2 Röntg.-Röhr. gez.
58 30		1.32988		
59 40		715	−3900	
4h 3		1.31997	−3590	3'10 gel.
5 30		1.32440		
9 15		561	+ 533	10'20 2 R.-R gez.
11		230		
13		008	−1850	
15		2.31774	−1950	
17		495	−2325	17'10 gel.
20 20		774		
26 20		1.32108	+ 928	
41 45		539	+1295	43' 4 Glühlampen im
43 15		550	+ 122	Zimmer gez.
47 30		605	+ 216	
57		605	0	10' 2 R.-R. gez.
5h13 30		440	— 166	
14 45		108	−4427	15 gel.
26 45		583		
28		605	+ 293	
30 45		660	+ 333	
31.V. 9h30	20.7	1.34307		
3.VI. 8h40	22.5	1.36107		
10h10		1.35716		
20		716		21': 2 R.-R. gez.
22 30		508		
24 10		352	−1560	
26 45		193	−1096	
30 15		1.34776	−1999	
32 35		407	−2636	
35 50		141	−1364	
38		1.33767	−2877	43' gel.
41 25		1.32794	−4747	47'1 R.-R. gez.
48 10		1.31469	[−3271]	48'45 gel.
49 55		914		
53 30		1.32356	+2056	
58 5		684	+1148	
			+ 527	

Zeit	Temp.	EMK	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkungen.
11h17	23.0	1.33286		
22		339	+ 180	27'30 2 R.-R. gez.
28 20		1.32577		
30 30		1.31916	—1767	
32 30		471	—3708	
33 20		247	—4480	33'20 gel.
35		247	[0]	33'45 1 R.-R. gez.
37 25		694		36'30 gel.
40 45		1.32027	+1665	
50 30		468	+ 754	
12h 0 40		687	+ 359	
9 20		796	+ 209	
1h10		1.33101		
3h1	23.6	434		
6h	24.0	424		

Die Wirkung der Röntgenstrahlen ist eine ganz erhebliche, durchaus mit der vom weissen Bogenlicht vergleichbar. Bei gutem Funktionieren der Röhren findet sich eine Herabsetzung des Oxydationspotentials bis zu 0,05 Volt. Dabei ist wahrscheinlich, da wegen der ziemlich starken Erwärmung die Röhren nie lange in Gebrauch bleiben konnten, das Maximum der Wirkung noch garnicht erreicht. Das geht auch aus den Kurven hervor, bei denen noch nichts von dem sonst eintretenden asymptotischen Verlauf an die horizontale Richtung wahrzunehmen ist. Tabelle 43 und 44 und Kurve 23 und 24 geben diese Versuche wieder.

Auffallend dabei ist besonders auch, dass der Erholungsverlauf nach intensiver Bestrahlung ein äusserst langsamer ist, nach der Bestrahlung vom 3. Juni ist die EMK des Elements nach 5 Tagen noch nicht auf dem Werte wieder angelangt, den sie am 3. Juni vor Beginn der Versuche hatte, obwohl in den Tagen dazwischen ausser den in der Tabelle wiedergegebenen Messungen nichts mit dem Element vorgenommen wurde (Tabelle 44).

Vergleicht man die Kurven des Erholungsverlaufs hier mit denen nach andrer intensiver Bestrahlung, so erscheinen erstere thatsächlich viel flacher.

Tabelle 44.

Zeit	Temp.	EMK	$10^8 \frac{\Delta e}{\Delta t}$	Bemerkungen.
4. VI. 8h	22.8	1.34255		
9h11		138		
48		127		50'30 1 R.-R gez.
52 30		1.33978	—555	funktioniert mässig
57 40		871	—345	gut
10h 1		764	—535	
7 40		857	—268	8'20 gel.
13 30		785		
11h11		967	+ 51	17' gez.
20 30		818		
21		764		21 gel.
24 40		764		21'45 gez
28 40		710	—225	29'35 gel.
31 30		743		
32 15		764	+467	
12h25		903		
50	22.8	980		
3h20	23.2	1.34183		
4h15		247		
5h35	22.9	225		
5. 9h35	21.5	868		
6. 10h50	21.2	1.35170		
7. 8h45	21.6	704		
8. 8h20	21.2	996		
10. 8h55	22.2	921		
11. 9h15	21.1	1.36429		

Die oben wiedergegebenen Versuche zeigen also, dass Lichtempfindlichkeit von längere Zeit anodisch polarisierten Goldelektroden in verdünnter Schwefelsäure nicht nur im sichtbaren Spektrum vorhanden ist, sondern sich auch für Ultrarot und Röntgenstrahlen nachweisen lässt, und dass sie abhängig ist von der Wellenlänge der auffallenden Strahlung.

Die stärkste Wirkung findet sich bei violetten und Röntgenstrahlen, sie setzt das Potential der Elektrode herab. Mit zunehmender Wellenlänge wird die Wirkung geringer, in einem Falle wird sie sogar für Rot und Ultrarot umgekehrt das Elektrodenpotential herauftreibend. Dass bei Element III und IV die heruntertreibende Wirkung für die mit Hilfe der Landoltschen Strahlenfilter gemachten Versuche wieder grösser für rote Strahlen wird, ist vielleicht nur der im Vergleich zu gelber und grüner Beleuchtung ziemlich erheblich besseren Lichtintensität zuzuschreiben, wenngleich es auch scheint, als sei gelbe Beleuchtung fast ganz wirkungslos. Diese Verschiedenheit, mit der die einzelnen Filter das Licht schwächen, hindert überhaupt eine direkte zahlenmässige Vergleichung der Effekte bei den verschiedenen Bestrahlungen. Zur Uebersicht sind in der folgenden Tabelle 45 die Aenderungen des Potentials eingetragen, die bei den verschiedenen Beleuchtungen erreicht wurden. Es sind dazu für Element III und IV nur die Beobachtungen mit den Strahlenfiltern von Landolt genommen, bei denen die zwei Anoden gegen einander gemessen wurden, Beobachtungen, die unter möglichst gleichen Bedingungen angestellt waren.

Fast stets — auch in den in dieser Tabelle nicht wiedergegebenen Fällen — findet sich bei III eine geringere Empfindlichkeit als bei IV. Wie schon oben erwähnt, scheint dies eine Folge der verschiedenen Säurekonzentration zu sein, was ja auch Beobachtungen von Griveaux[1])“ entsprechen

[1]) Compt. Rend. **107,** 837. 1888.

würde. Weniger wahrscheinlich ist aber die Erklärung des entgegengesetzten Verhaltens von I für rotes Licht aus der Säurekonzentration (vgl. oben S. 53).

Tabelle 45.

Element	Säuredichte	Maximale Aenderung der EMK					EMK für Dunkelheit
		Rot	Gelb	Grün	Hellblau	Dunkelblau	Röntgenstrahlen	
III. a	1.312	—0.00370	—0.00021	—0.00112	—0.00961	—0.01437		0.7
b		—0.00197	—0.00016	—0.00111	— 0.00883	— 0.01500		
Lichtstärke		gut	sehr gering	mittelm.	gut	mittelm.		
I.	An. 1.286 Kath. 1.237	+0.00797	0	[0]	—	—0.00939	—0.05883	1.4
Lichtstärke		sehr gut	mittelm.	gut		gut		
IV. a	1.229	—0.00270	—0.00009	—0.00182	—0.00559	—0.01537		0.7
b		—0.00481	—0.00037	—0.00158	—0.01420	—0.02193		
Lichtstärke		gut	sehr gering	mittelm.	gut	mittelm.		

Eine Aufklärung dieser Erscheinung könnte vielleicht die Untersuchung darüber bringen, warum Element I im Dunkeln einen ganz andern Wert der EMK besitzt als die

andern Elemente. Dieser Wert beträgt bei I etwa 1.37 Volt, bei III und IV 0.7, bei II hat er mit einer Ausnahme nach den einzelnen Ladungen nach kurzer Zeit auch einen tieferen Wert als 1.3, nach der letzten Ladung stellt sich auch hier schliesslich ein Wert nahe bei 0.7 ein. Wenn auch bei der Ladung der letzt genannten drei Elemente auf Reinheit der abgeschiedenen Gase nicht dieselbe Sorgfalt verwandt wurde wie bei I, so lässt sich daraus wohl kaum der Unterschied in der EMK der Elemente herleiten, besonders da untereinander die 3 letzten Elemente ziemlich gut übereinstimmen. Auch kann diese Verschiedenheit nicht durch das Kathodenmetall bedingt sein, das bei I Gold, dei II, III und IV Platin war. Denn nach der Ladung vom 17. Mai hatte auch das Element II einen Wert, der dem von I sehr nahe stand: Er schwankte während acht Tage, die das Element in diesem Zustande untersucht wurde, um 1.37 Volt. Es ist daher wohl möglich, dass das Potential der Sauerstoffelektrode in den einzelnen Fällen stark verschieden ist,für I grösser. Es würde dann ein ganz analoges Verhalten zu konstatieren sein, wie es G. C. Schmidt an Kupferoxydelektroden beobachtet hat, die bei niedrigem Potential durch Licht stets nach derselben Richtung beeinflusst werden, bei hohem Potential aber auf Rot und Blau entgegengesetzt reagieren.[1])

Temperaturkoëffizient der EMK.

Für die Theorie der im Element sich abspielenden Prozesse ist es zunächst nützlich zu untersuchen, ob es sich bei der Stromlieferung um einen umkehrbaren Vorgang handelt.

---

[1]) Wied. Ann. **67**, 575. 1899.

Haben wir es mit einem reversiblen Vorgang zu thun, so gilt bekanntlich die Helmholtzsche Gleichung der freien Energie[1]).

$$E = q + T\frac{dE}{dT},$$

wo E die EMK des Elementes, q die mit dem stromliefernden Prozess verbundene Wärmetönung, T die absolute Temperatur bedeutet.

Es gilt daher für das verdunkelte Element

$$E_d = q_d + T\frac{dE_d}{dT},$$

für das belichtete

$$E_h = q_h + T\frac{dE_h}{dT},$$

folglich $E_d - E_h = q_d - q_h + T\left(\frac{dE_d}{dT} - \frac{dE_h}{dT}\right)$.

Nehmen wir an, dass in beiden Fällen der stromliefernde Prozess derselbe also auch $q_d = q_h$ ist, so gilt also:

$$E_d - E_h = T\left(\frac{dE_d}{dT} - \frac{dE_h}{dT}\right)$$

Es kommt also, um zu entscheiden, ob wir es mit einem reversiblen Vorgang zu thun haben oder nicht, darauf an, den Temperaturkoëffizienten des Elementes im belichteten und unbelichteten Zustande zu bestimmen.

---

[1]) Berl. Sitzber. vom 2. Febr. u. 7. Juli 1882.

Es wurde dazu in das Gefäss, in dem Element I stand, kaltes Wasser gefüllt und dann in rascher Folge unter beständiger Ablesung der Temperatur die EMK des Elementes gemessen. Das Element kühlte sich allmählich ab, wobei die EMK sich nach einer gewissen Richtung änderte. In dem Augenblick, in dem sich die Temperaturen im Element und im Wasserbade ausgeglichen hatten und sichbeide zusammen zu erwärmen anfingen, kehrte bei sonst ungeänderten Verhältnissen die Aenderung der EMK ihre Richtung um. Die in diesem Augenblicke abgelesene Temperatur wurde dann zur Berechnung genommen. Derartige Versuche wurden im Dunkeln und bei weisser Beleuchtung gemacht. Es ergab sich dabei im Dunkeln:

11. VI.	21.2°	1.36327	Volt.
	8.2°	1.36623	„
Differenz	13.0°	−0.00306	„

$$\text{also } \frac{dEd}{dT} = -0.00024$$

17. VI. 10h	18.0°	1.37022	Volt.
	6.6°	1.37317	„
Differenz	11.4°	−0.00295	„

$$\text{also } \frac{dE_d}{dT} = -0.00026$$

17. IV. 1h	14.8°	1.36962	Volt,
	6.3°	1.37175	„
Differenz	8.5°	−0.00213	„

$$\text{also } \frac{dE_d}{dT} = -0.00025$$

Unter den Versuchen findet also eine sehr hübsche Uebereinstimmung statt. Im Mittel ist

$$\frac{dE_d}{dT} = -\mathbf{0.00025}.$$

Die entsprechenden Versuche bei Bogenlicht wurden gemacht, nachdem das Licht längere Zeit auf das Element gewirkt hatte und die EMK leidlich konstant geworden war. Es ergab sich:

18. VI. 11h	21.2°	1.28290 Volt.
	8.2°	1.26150 „
Differenz	+ 13.3°	+ 0.02140 „

$$\text{also } \frac{dE_h}{dT} = + 0.00161$$

19. VI. 10h	21.3°	1.29070 Volt.
	9.2°	1.26922 „
Differenz	+ 12.1°	+ 0.02148 „

$$\text{also } \frac{dE_h}{dT} = + 0.00177$$

$$\text{Im Mittel } \frac{\mathbf{dE_h}}{\mathbf{dT}} = + \mathbf{0.00169}.$$

Weitere Messungen dieser Art konnten leider nicht gemacht werden, da wie erwähnt das Element am 19. VI. verunglückte und die anderen Elemente aus Isolationsrücksichten in ein Wasserbad nicht gebracht werden konnten. Die Werte des Temperaturkoëffizienten für belichtetes Element stimmen, wie man sieht, nicht so gut überein wie für verdunkeltes. Wenn man aber bedenkt, dass unregelmässiges Brennen der Lampe sehr leicht Störungen hervorrufen kann, so wird man die Uebereinstimmung der zwei Zahlen ganz befriedigend finden.

Es ergiebt sich hiernach einmal als beachtenswert, dass der Einfluss der Temperatur auf die EMK des Elementes im belichteten Zustande ein dem für Dunkelheit entgegengesetzter ist, und ferner, dass er absolut genommen für das beleuchtete weit stärker ist.

Für die Betrachtung der obigen Gleichung

$$E_d - E_h = T\left(\frac{dE_d}{dT} - \frac{dE_h}{dT}\right) \qquad (1)$$

ergab sich aus den Versuchen

$$E_d - E_h > 0,$$

andrerseits aber aus den letzten Messungen

$$\frac{dE_d}{dT} - \frac{dE_h}{dT} < 0,$$

also wird die Gleichung (1) durch die Versuche nicht bestätigt. Es liegt demnach bei dem untersuchten Elemente ein reversibler Vorgang nicht vor. Vorausgesetzt wurde, dass der stromliefernde Prozess für Dunkelheit und Beleuchtung der gleiche sei. Dies ist zwar direkt nicht bewiesen, jedoch im höchsten Grade wahrscheinlich, da doch sonst bei Aenderung der Beleuchtungsverhältnisse die EMK sofort ihren neuen Wert annehmen und nicht ihm sich allmählich nähern würde.

Wir haben uns den Einfluss des Lichts vielleicht als eine Verschiebung des Gleichgewichtszustandes zu denken, der bei Dunkelheit das Potential der Elektrode bestimmt. Es wird dadurch eine Beziehung hergestellt zu Beobachtungen, die an Silberhalogenverbindungen in der Photographie gemacht worden sind[1]). Ebenso wie dort den Halogenen ein gewisser Gleichgewichtsdruck zugeschrieben wird, der sich mit der Belichtung ändert, so haben wir es vielleicht auch hier mit einer ähnlichen Erscheinung hinsichtlich der Sauerstoffelektrode zu thun, die bei ihrer, wenigstens teilweise gefundenen, Verschiedenheit für blaue und rote Be-

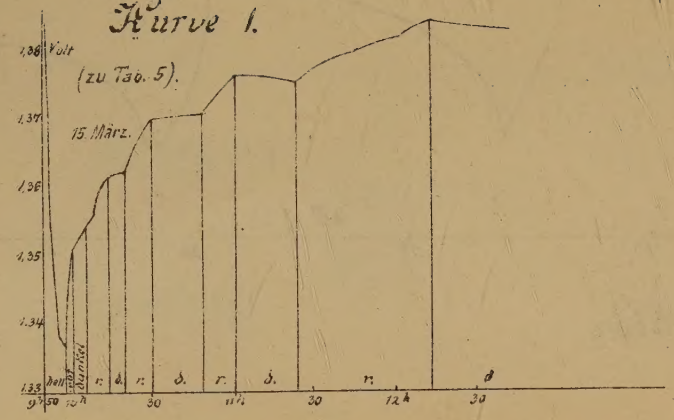
[1]) Luggin, Z. f. phys. Ch. **23**, 577. 1897. Luther ibid. **30**, 628. 1899.

leuchtung in den normalen und Solarisationsvorgängen bei Belichtung photographischer Platten ihr Analogon hat. Luggin, der wohl zuerst einen Parallelismus zwischen photographischen und photoelektrischen Vorgängen nachgewiesen hat, giebt als Bedingung für Auftreten der Solarisationsvorgänge hohen Sauerstoffdruck an der belichteten Platte an, und auch im vorliegenden Falle scheint die Erhöhung des Elektrodenpotentials infolge roten Lichts nur bei hohem Anfangspotential, also auch hohem Sauerstoffdruck, aufzutreten.[1])

[1]) vgl. S. 88.

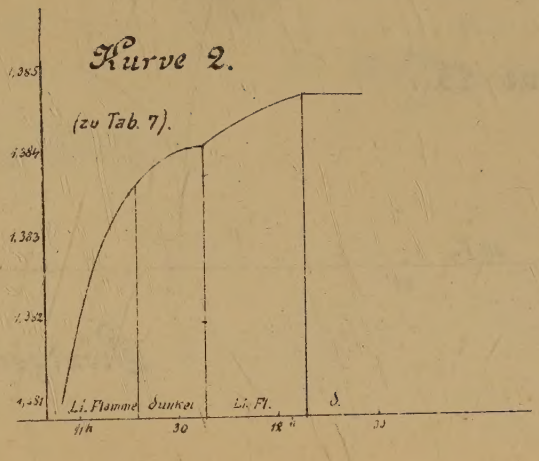
Kurve 1.

(zu Tab. 5).

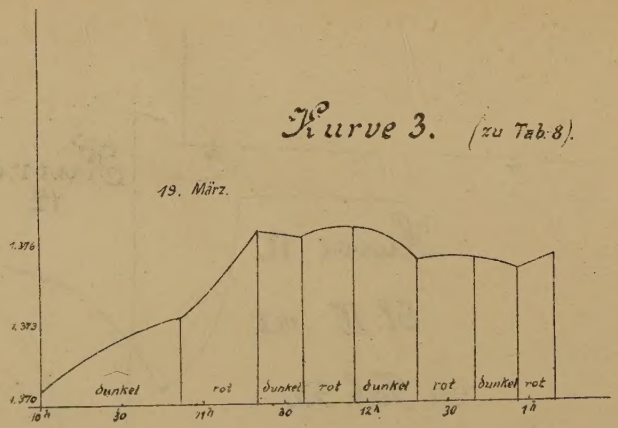


Kurve 2.

(zu Tab. 7).

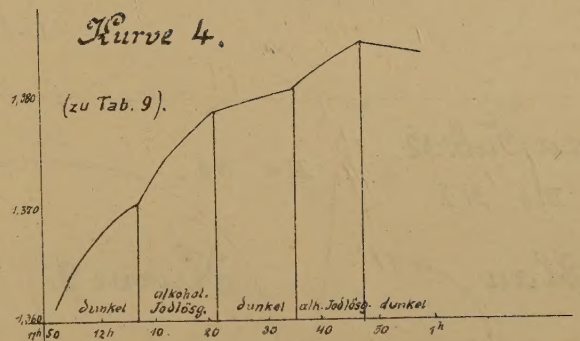


Kurve 3. (zu Tab. 8).

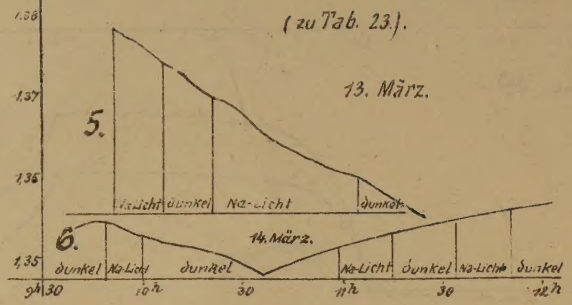


Kurve 4.

(zu Tab. 9).

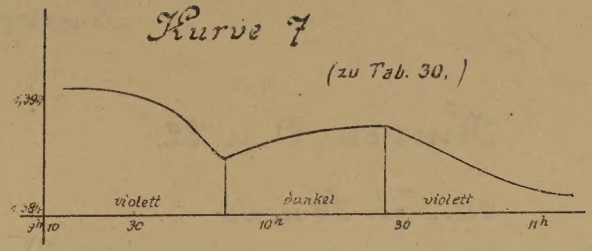


(zu Tab. 23).

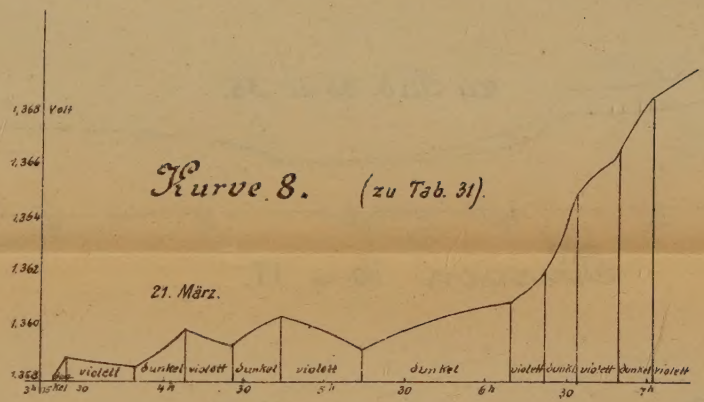


Kurve 7

(zu Tab. 30.)



Kurve 8. (zu Tab. 31).



Lebenslauf.

Ich, Hans Kochan, evang., wurde geboren zu Görlitz am 12. März 1878 als Sohn des am 24. Mai 1902 verstorbenen Packhof-Verwalters Matthäus Kochan und seiner Frau Pauline, geb. Heink. Von Ostern 1884 bis Ostern 1890 besuchte ich die Realschule meiner Vaterstadt, von da an bis Ostern 1898 das Gymnasium daselbst. Seitdem studierte ich Mathematik und Physik zunächst an der Universität Breslau, von Ostern 1899 bis Ostern 1900 in München, dann wieder in Breslau. Seit dem 1. Mai 1901 war ich Hülfsassistent, seit dem 1. April 1902 Assistent am physikalischen Institut hiesiger Universität. Am 14. Mai 1902 bestand ich das Examen rigorosum.

Ich besuchte die Vorlesungen und Uebungen der Herren Bauer, Bose, Doehlemann, Donle, Franz, Freudenthal, Graetz, Heydweiller, Hintze, London, O. E. Meyer, Muthmann, Oehmichen, Pringsheim, Rosanes, Sturm, v. Weber.

Ihnen allen sage ich meinen herzlichsten Dank. Besonders sei mir gestattet, den Herren Geheimrat O. E. Meyer und Professor Heydweiller für das Interesse, das sie mir stets entgegengebracht haben, zu danken.

Thesen.

1. Es ist wünschenswert zu untersuchen, bis zu welchen geringen Stromstärken die Grätz'schen Zellen zur Umwandlung von Wechselstrom in Gleichstrom brauchbar sind.
2. Die Wirkungsweise des Kohärers beruht in erster Linie nicht auf einem Zusammenschweissen der Metallteilchen.
3. Die Nernst'sche Theorie vermag am besten die Entstehung elektrischer Potentialdifferenzen zu erklären.